

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

HELTON AFONSO SANTOS
MATEUS KUZMA PADILHA PINTO

**AVALIAÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DE
FILME DE POLIURETANA DERIVADA DE ÓLEO DE MAMONA EM
SUPERFÍCIE METÁLICA SUBMETIDA À RADIAÇÃO UVA E UVC.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2013

HELTON AFONSO SANTOS
MATEUS KUZMA PADILHA PINTO

**AVALIAÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DE
FILME DE POLIURETANA DERIVADA DE ÓLEO DE MAMONA EM
SUPERFÍCIE METÁLICA SUBMETIDA À RADIAÇÃO UVA E UVC.**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Mauro do Nascimento
Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Elaine Azevedo

CURITIBA

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus por nos guiar, e permitir que alcançássemos nossos objetivos.

Aos nossos pais, que apoiaram e interviram nos momentos de dificuldade.

Ao Prof. Dr. Eduardo Mauro do Nascimento, pela atenção, disponibilidade e confiança ao assumir esta orientação.

A co-orientadora Prof^a. Dr^a. Elaine Azevedo pela orientação, disponibilização de seus finais de semana e feriados e prontidão no esclarecimentos de dúvidas.

Ao Prof. Dr. Júlio Cezar Klein das Neves pelo comprometimento e auxílio no preparo do acabamento superficial das amostras.

Ao Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UFPR, em especial ao Prof. Dr. Carlos Lepiensi, pela disponibilização dos equipamentos, e Sara Blunk por explicar os conceitos, realizar os ensaios de nanoindentação e auxiliar na formatação dos resultados.

Ao Grupo de Química Analítica e de Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos, em especial ao Dr. Salvador Claro Neto e ao Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice pela disponibilização da poliuretana.

Ao Laboratório de Metrologia da UTFPR, especialmente à Blanceliz Higashino de Lima, pelas medições de rugosidade.

Ao Alexandre Gonçalves pela realização das fotos de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Grupo de Materiais da UTFPR, pela disponibilização do aço e dos equipamentos necessários na preparação das amostras, aos estagiários e alunos que auxiliaram na confecção das amostras, em especial a Marina Vasco, Renam Gomes e Eduardo Machado.

Aos professores e amigos do curso de Engenharia Industrial Mecânica e do Departamento Acadêmico de Mecânica da UTFPR.

A todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente na realização deste trabalho.

RESUMO

SANTOS, Helton Afonso; PINTO, Mateus Kuzma Padilha. **Avaliação da dureza e do módulo de elasticidade de filme de poliuretana derivada de óleo de mamona em superfície metálica submetida à radiação UVA e UVC.** Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Para a prevenção de corrosão em superfícies metálicas é comum a aplicação de revestimentos poliméricos para retardar essa reação. Os polímeros usualmente utilizados possuem solventes orgânicos, que são tóxicos. Poliuretana derivada do óleo de mamona é uma alternativa para adesivos não prejudiciais ao meio ambiente e a saúde. Sabe-se que a radiação ultravioleta causa danos à superfície de polímeros. Neste trabalho avaliou-se as alterações na dureza e módulo elástico de filme de poliuretana derivada do óleo de mamona em aço 1020 após exposição à radiação UVA e UVC. Para isto foi utilizada a indentação instrumentada. Os filmes envelhecidos com radiação UVA apresentaram um aumento nos valores de dureza e módulo elástico em relação às amostras que não foram irradiadas. A análise de superfície por microscopia eletrônica revelou que a radiação UVA gerou um comportamento de fratura frágil na poliuretana após as indentações. Não verificou-se descolamento do filme de poliuretana do substrato de aço 1020, de modo que a PU derivada do óleo de mamona é adequada para aplicações em revestimentos que estejam expostos à radiação UVA ou UVC.

Palavras-chave: revestimento, filme protetivo, corrosão, poliuretana, dureza, módulo de elasticidade.

ABSTRACT

SANTOS, Helton Afonso; PINTO, Mateus Kuzma Padilha. **Evaluation of hardness and modulus of film of polyurethane derived from castor oil on metal surface subjected to UVA and UVC radiation.** Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

To prevent the corrosion on metal surfaces it is common the use of polymer coating to retard this reaction. The polymers used for this purpose usually contain organic solvents, which are toxic. The polyurethane derived from castor oil is an alternative for adhesives not harmful to the environment and health. It is known that ultraviolet irradiation causes damage to the polymers surface. This work evaluated the changes on the hardness and elasticity modulus of film of polyurethane derived from castor oil on SAE 1020 steel after exposure to UVA and UVC irradiation. To this end, it was used the instrumented indentation. The films subjected to UVA radiation had an increase of the hardness and elasticity modulus comparing to the non-irradiated films. The surface analysis with electron microscope revealed that UVA irradiation caused a brittle fracture behavior of the polyurethane after the indentation. There was no detachment of the film of polyurethane on SAE 1020 steel, therefore the PU derived from castor oil is adequate to use in coating applications that are exposed to UVA or UVC radiation.

Keywords: coating, protective films, corrosion, polyurethane, hardness, elasticity modulus.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comportamento físico-mecânico de um polímero em função de sua massa molar e das temperaturas características, T_g e T_m	10
Figura 2 - Ciclo de vida de polímeros verdes	12
Figura 3 - Formação do grupo uretano pela reação entre o isocianato e álcool.....	13
Figura 4 - Reação de obtenção de um pré-polímero obtido por meio de um diisocianato e um polioli.....	14
Figura 5 - Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico	14
Figura 6 - Relação entre energia e comprimento de onda.	16
Figura 7 - Altura máxima do pico do perfil (R_p).....	19
Figura 8 - Profundidade máxima do vale do perfil R_y	20
Figura 9 - Esquema para obtenção do R_a	20
Figura 10 - Diagrama esquemático do gráfico tensão x deformação	22
Figura 11 - Diagrama esquemático do funcionamento de um nanoindentador	24
Figura 12 - Impressões do nanoindentador durante ensaio de dureza	25
Figura 13 – Representação esquemática de um ensaio de risco.....	25
Figura 14 - Fluxograma dos procedimentos realizados durante o trabalho.....	26
Figura 15 - Poliuretana derivada do óleo de mamona, após uso da bomba de vácuo	27
Figura 16 - Lixadeira Struers Knuth Rotor 3.....	28
Figura 17 - Politriz manual Arotec APL-4	29
Figura 18 - Politriz manual Struers DP 10	29
Figura 19 - Rugosímetro Instrutherm RP 200.....	30
Figura 20 - Aplicação da poliuretana sobre as amostras metálicas	31
Figura 21 – Posicionamento das cargas sobre o filme de poliuretana	31
Figura 22 - Caixa de envelhecimento das amostras com radiação UVC	32
Figura 23 - Nanoindenter XP TM da MTS System	33
Figura 24 - Microscopia MEV de uma das indentações feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN na amostra POL-SI.....	35
Figura 25 - Microscopia MEV de uma das indentações feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN na amostra POL-A.....	36

Figura 26 - Microscopia MEV de uma das indentações feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN na amostra POL-C.....	37
Figura 27 - Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras POL-A, POL-C e POL-SI.	38
Figura 28 – Curva de Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras POL-A, POL-C e POL-SI.....	39
Figura 29 - Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 1200-A, 1200-C e 1200-SI.....	40
Figura 30 - Curva de Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 1200-A, 1200-C e 1200-SI.....	41
Figura 31 - Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 600-A, 600-C e 600-SI.....	42
Figura 32 - Curva de Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 600-A, 600-C e 600-SI.....	43
Figura 33 - Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 400-A, 400-C e 400-SI.....	44
Figura 34 - Curva de Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 400-A, 400-C e 400-SI.....	45
Figura 35 - (a) Curva da Dureza x Profundidade de Penetração e (b) Curva do Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 400-SI, 600-SI, 1200-SI e POL-SI	46
Figura 36 - (a) Curva da Dureza x Profundidade de Penetração e (b) Curva do Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 400-A, 600-A, 1200-A e POL-A	47
Figura 37 - (a) Curva da Dureza x Profundidade de Penetração e (b) Curva do Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 400-C, 600-C, 1200-C e POL-C.....	48
Figura 38 - (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) escala 100 µm do ensaio de risco da amostra POL-SI; (b) MEV escala 10 µm do ensaio de risco da amostra POL-SI;	49
Figura 39 - Curva de profundidade de penetração <i>versus</i> distância percorrida da amostra POL-SI	50

Figura 40 - (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) escala 100 μm do ensaio de risco da amostra POL-A; (b) MEV escala 20 μm do ensaio de risco da amostra POL-A	51
Figura 41 - Curva de profundidade de penetração <i>versus</i> distância percorrida da amostra POL-A	52
Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) escala 100 μm do ensaio de risco da amostra POL-C; (b) MEV escala 20 μm do ensaio de risco da amostra POL-C	53
Figura 43 - Curva de profundidade de penetração <i>versus</i> distância percorrida da amostra POL-C	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre algumas ligações químicas com a energia de ligação e o comprimento de onda equivalente.	16
Tabela 2 - Tabela comparativa das propriedades do adesivo de poliuretana derivada do óleo de mamona irradiado com UVA, UVC e radiação gama em relação ao adesivo sem irradiar.	18
Tabela 3 - Correlação entre comprimento de amostragem e rugosidade a ser medida	21
Tabela 4 – Relação de amostras, condição superficial, rugosidade média, desvio padrão, condição de envelhecimento e nomenclatura utilizada	34
Tabela 5 – Profundidade máxima de penetração durante o risco e após o risco para as amostras POL-SI, POL-A e POL-C	55

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CO₂ – Dióxido de Carbono

DAFIS – Departamento Acadêmico de Física

DAMEC – Departamento Acadêmico de Mecânica

GrMats – Laboratório de Materiais da UTFPR

LabNano - Laboratório de Propriedades Nanomecânicasda UFPR

MDI – Difenil Metano Diisocianato

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NR – Norma Regulamentadora

PIB – Produto Interno Bruto

PO – Professor Orientador

PP – Projeto de Pesquisa

PU – Poliuretana

RNC – Ressonância Nuclear Magnética

T_m – Temperatura de Fusão Cristalina

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

UV – Radiação Ultravioleta

UVA – Radiação Ultravioleta tipo A

UVC – Radiação Ultravioleta tipo C

UFPR – Universidade Federal do Paraná

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

USP – Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1	Polímeros	10
2.1.1	Danos Causados pelos Solventes e Biodegradação dos Polímeros	11
2.2	Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona	13
2.3	Efeitos da Radiação nos Polímeros	15
2.4	Rugosidade	18
2.4.1	Parâmetros para Caracterização da Rugosidade	18
2.5	Módulo de Elasticidade e Dureza	21
2.6	Indentação Instrumentada	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	Fluxograma	26
3.2	Preparação da Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona	27
3.3	Preparação das amostras metálicas	27
3.3.1	Embutimento em baquelite	28
3.3.2	Lixamento e Polimento	28
3.3.3	Medição das Rugosidades	30
3.3.4	Aplicação do Filme de PU sobre a superfície da amostra metálica	30
3.4	Envelhecimento com Radiação Ultravioleta	31
3.5	Ensaio de dureza, módulo elástico e adesividade	32
3.6	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	Condição final após preparação das amostras	34
4.2	Caracterização Nanomecânica	35
4.2.1	Ensaio de dureza e módulo de elasticidade	37
4.2.2	Ensaio de Risco	48
5	CONCLUSÕES	56
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	57
	REFERÊNCIAS	58
	APÊNDICE A	65
	APÊNDICE B	66

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um dos principais problemas enfrentado pelas indústrias, principalmente devido ao alto custo gerado pela reposição de peças que sofreram oxidação (SILVA, 2009). Este processo de degradação ocorre de forma espontânea (MAGNAN, 2011) e, portanto, faz-se necessário a utilização de técnicas para retardá-lo.

Os revestimentos estão entre as opções mais utilizadas e econômicas no combate contra a corrosão em superfícies metálicas (MERÇON, *et. al.*, 2004). Os polímeros são os materiais mais utilizados para esta aplicação, principalmente na forma de resinas utilizadas na fabricação de tintas (VERGES, 2005). Entretanto, a maioria dos revestimentos poliméricos necessitam da adição de solventes para a sua fabricação (CANEVAROLO, 2002), que são substâncias tóxicas agressivas ao ser humano e ao meio ambiente (SILVA, *et. al.*, 2005).

Uma solução é a utilização de filmes obtidos com polímeros verdes, que sejam derivados de matéria prima renovável e que não utilizem solventes na sua fabricação (PIZZI, 2006). A poliuretana, PU, derivada do óleo de mamona desenvolvida pelo Grupo de Química Analítica e de Tecnologia de Polímeros da USP preenche estes requisitos (CANGEMI, 2010).

Este trabalho continuará a pesquisa de Vasco e Tambani (2012) que avaliou a dureza, módulo de elasticidade e a adesividade do filme de poliuretana derivado de óleo de mamona sobre substrato metálico variando a rugosidade do metal base e a proporção NCO/OH, e concluiu que a relação 1:1 dos componentes da poliuretana é a combinação que resultou na melhor adesividade do filme.

A alteração das propriedades mecânicas dos polímeros após exposição a radiação (AZEVEDO, 2009) é outro fenômeno relevante para este trabalho. Pode ocorrer a quebra das cadeias poliméricas (CHARLESBY, 1960), alterações de dureza (BASFAR, 1997), amarelamento, escurecimento (MENDES, *et. al.*, 2012), fissura na superfície (LEILA, *et al.*, 2002), entre outros.

O objetivo deste trabalho é avaliar a dureza e o módulo de elasticidade do filme de poliuretana derivada do óleo mamona aplicado sobre superfície metálica após exposição à radiação ultravioleta A, UVA, e radiação ultravioleta C, UVC.

Considerando que Azevedo (2009) concluiu que a radiação ultravioleta afeta as propriedades mecânicas da poliuretana derivada do óleo de mamona, são necessários estudos para complementar o trabalho de Vasco e Tambani (2012), por meio da avaliação do filme fino de PU em superfície metálica com diferentes rugosidades após exposição à radiação ultravioleta. Desta forma, será possível avaliar a possibilidade da aplicação da poliuretana como proteção anticorrosiva para metais que estejam expostos à radiação UV, a qual está presente nos mais diversos ambientes.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é fundamentada a teoria necessária para a discussão dos resultados. São apresentados os conceitos de polímeros, os danos causados pelos solventes, a poliuretana derivada do óleo de mamona, os efeitos da radiação nos polímeros, definição de rugosidade, módulo de elasticidade, dureza e indentação instrumentada.

2.1 Polímeros

O polímero é uma macromolécula composta por unidades de repetição chamadas meros, as quais estão unidas por ligações covalentes (CALLISTER, 2002). As propriedades mecânicas variam de acordo com sua massa molar, a qual pode ser encontrada em diversas faixas de valores, causando uma variedade nas propriedades mecânicas. Outros fatores que interferem no comportamento mecânico dos polímeros são a temperatura de transição vítrea, T_g , e a temperatura de fusão, T_m . A Figura 1 mostra alguns comportamentos que os polímeros podem assumir em função dos parâmetros: massa molar, T_g e T_m (CANEVAROLO, 2002).

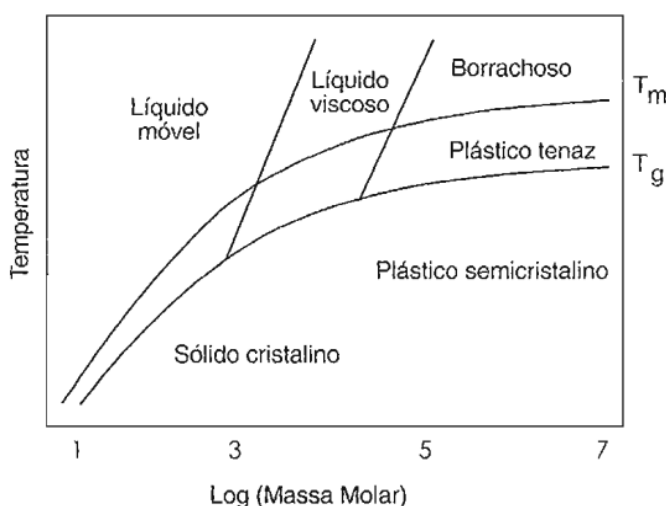


Figura 1 - Comportamento físico-mecânico de um polímero em função de sua massa molar e das temperaturas características, T_g e T_m .

Fonte: (CANEVAROLO, 2002)

A partir da Figura 1 pode-se classificar o polímero em três principais estados mecânicos de acordo com a sua temperatura (CANEVAROLO, 2002):

Vítreo – Este estado ocorre para casos abaixo de T_g . Devido ao baixo nível energético, as cadeias poliméricas apresentam pouca mobilidade, o que torna o polímero rígido e frágil.

Borrachoso – Ocorre para temperaturas entre T_g e T_m . Este estado apresenta um comportamento mais flexível devido a maior mobilidade da fase amorfa do polímero.

Viscoso – Este estado ocorre para temperaturas acima de T_m e devido ao alto nível energético e a mobilidade de todas as cadeias poliméricas, é a fase em que o polímero apresenta a maior capacidade de deformação.

2.1.1 Danos Causados pelos Solventes e Biodegradação dos Polímeros

Os revestimentos estão entre as diversas aplicações dos polímeros, os quais são encontrados principalmente na forma de resinas utilizadas em tintas, que representam cerca de 90% dos filmes anticorrosivos aplicados em superfícies metálicas. Para a solubilização destas resinas, ajuste de viscosidade da tinta, auxílio na formação do filme e controle de secagem é necessário a utilização de solventes orgânicos (VÉRGES, 2005).

A desvantagem da maioria dos filmes poliméricos anticorrosivos é o fato dos solventes utilizados em sua composição serem inflamáveis e prejudiciais à saúde (VÉRGES, 2005). Em contato com a pele, podem causar ressecamento e fissuras, deixando o indivíduo suscetível a infecções (GIODA, 2003). Se o vapor destes solventes é inalado, as consequências podem ser dores de cabeça, fadiga, náusea e distúrbios mentais e visuais, caso a exposição seja mais prolongada (RAYMOND, 1992). Segundo a Agência Internacional do Câncer (2004) o formaldeído, uma das principais substâncias presente nos solventes orgânicos, possui propriedades cancerígenas ao ser humano e experimentos realizados em ratos revelam também que o tolueno pode causar problemas mutagênicos (NAKAI, *et. al.*, 2002).

A NR-15, norma de segurança do trabalho relacionada a atividades e operações insalubres, estabelece valores limites para a quantidade permitida de

contaminantes em ambientes fechados. Para o formaldeído o máximo permitido é $2,3 \text{ mg/m}^3$ e o tolueno 250 mg/m^3 . A Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, é a responsável pela regulamentação da utilização e comercialização de solventes e, através da resolução nº. 176 propõe a substituição de materiais que exalem compostos orgânicos voláteis, ou seja, solventes orgânicos que volatizam a temperatura ambiente e tornam o ar tóxico (GIODA, 2003).

Muitos polímeros comercializados não são biodegradáveis, e devido ao grande número de descartes inapropriados, tornam-se um problema para o meio ambiente por levarem muitos anos para se decomporem. Estima-se que os plásticos derivados do petróleo levam duzentos anos para sua completa decomposição na natureza (FRANCHETTI, *et al.*, 2006). A busca e utilização de polímeros verdes, ou seja, que não agridam o meio ambiente e a saúde, torna-se cada vez mais importante nos dias de hoje (BRITO, *et al.*, 2011). Uma opção de polímero verde é a poliuretana derivada do óleo de mamona (CANGEMI, 2010). A Figura 2 ilustra o ciclo de vida destes materiais e mostra a contribuição ambiental que eles propiciam.

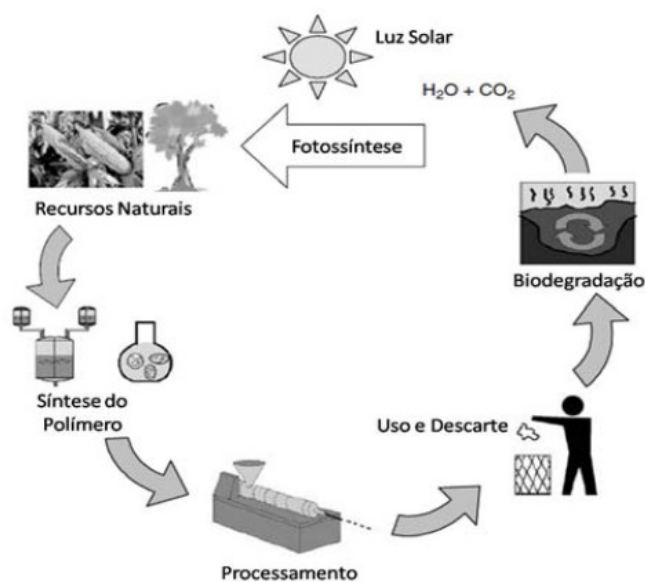


Figura 2 - Ciclo de vida de polímeros verdes

Fonte: (BRITO, *et al.*, 2011)

2.2 Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona

A poliuretana, PU, é uma das classes de polímeros mais versáteis, pois pode ser encontrada tanto como um termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra (CANEVAROLO, 2002). Seu primeiro desenvolvimento foi realizado por Otto Bayer em 1937 na Alemanha, na fabricação comercial de espumas rígidas, adesivos e tintas (VILAR, 2004). Recentemente, a PU passou a ser estudada também para ser utilizada como material biocompatível (MORALES, *et al.*, 2005).

A reação de formação do grupo uretano ocorre a partir da reação de adição de um grupo de hidroxila, -OH, chamado também de poliol e um isocianato composto pelo grupo -N=C=O (LIMA, 2001). A Figura 3 mostra a estrutura do grupo uretano formado a partir do isocianato e do poliol, que é um álcool polifuncional (PLEPIS, 1992).

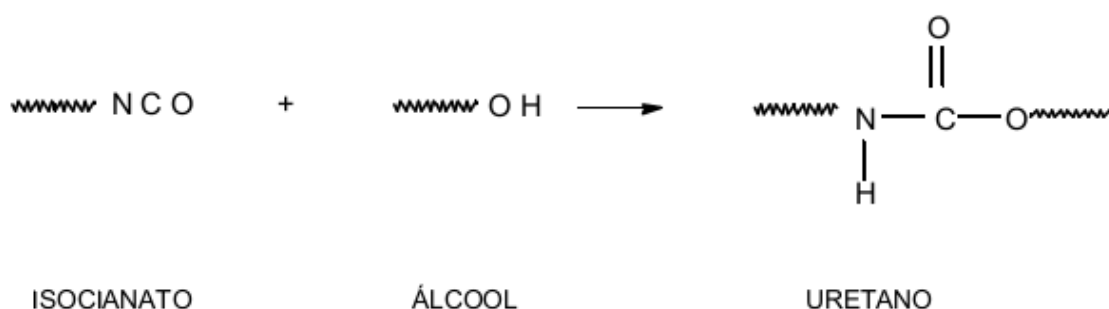


Figura 3 - Formação do grupo uretano pela reação entre o isocianato e álcool.
Fonte: (LIMA, 2001)

Um método para a obtenção da poliuretana é a partir do sistema de pré-polímero, que consiste na reação de um poliol com um di ou poliisocianato em excesso molar, permitindo que a mistura contenha uma parte de isocianato livre. Após este processo o pré-polímero é reagido com o poliol final formando a poliuretana (LIMA, 2001). A Figura 4 representa a reação de obtenção do pré-polímero.

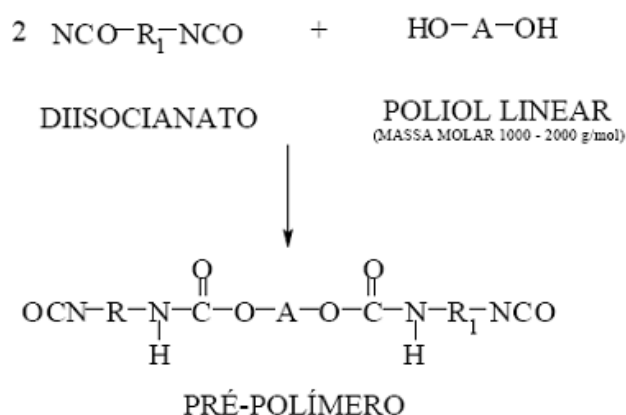


Figura 4 - Reação de obtenção de um pré-polímero obtido por meio de um diisocianato e um polioliol.

Fonte: (LIMA, 2001)

Uma das vantagens das poliuretanas é apresentarem a possibilidade de serem biodegradáveis quando um polioliol natural é usado na reação, como o óleo de mamona (FERREIRA, *et al.*, 2006). Encontrado em abundância no Brasil (VILLAR, 2004) a mamona apresenta a vantagem de não ser utilizada como alimento quando comparada com outras fontes naturais de polioliol, como o milho e a cana de açúcar (CANGEMI, 2010). Este vegetal fornece um óleo que, quimicamente, é um polioliol poliéster trifuncional (VILLAR, 2004) composto por 89% do triglicéride do ácido ricinoleico (CLARO NETO, 1997). A estrutura desta molécula está representada na Figura 5.

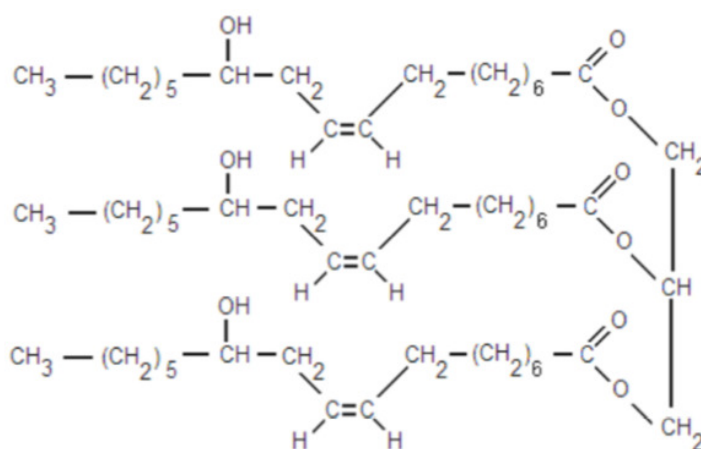


Figura 5 - Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico

Fonte: (AZEVEDO, 2009)

Na década de 50, com o aparecimento dos polióis poliéteres, devido ao seu baixo custo por ter origem a partir do petróleo, o uso do óleo de mamona passou para um plano secundário, ficando restrito para o desenvolvimento de materiais mais nobres. Entretanto, com a tendência mundial da necessidade do estudo de materiais biodegradáveis e não poluentes, a poliuretana derivada do óleo de mamona vem ganhando importância dentro das pesquisas no ramo de polímeros (FILHO, 2001). Um ponto negativo é que os custos dos polímeros biodegradáveis, desde que começaram a ser comercializados na década de 80, são altos em relação aos polímeros derivados do petróleo. Contudo, a expectativa é a continuidade da redução dos custos com o aumento da demanda e da produção (MARQUES, 2009).

Em 1984 o Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, desenvolveu uma resina poliuretana derivada do óleo de mamona para a proteção de cabos telefônicos. A partir da década de 90 aplicações médicas começaram a ser estudadas utilizando este polímero como próteses de testículo em animais (MARQUES, 2009). Em seguida outras pesquisas foram desenvolvidas, como a de Claro Neto (1997), que estudou a resina PU derivada do óleo de mamona como uma solução alternativa para implantes ósseos.

No ramo de adesivos e revestimentos destacam-se alguns trabalhos como o de Azevedo (2009) que avaliou os efeitos da radiação ultravioleta, UV, e da radiação gama em adesivo de PU utilizado em mobiliário hospitalar. Favaro (2004) caracterizou o filme de poliuretana derivada do óleo de mamona aplicado sobre superfície metálica. Vasco e Tambani (2012) estudaram a adesividade deste filme preparado em três proporções de pré-polímero e poliols, aplicado em superfícies metálicas com diferentes rugosidades. As amostras de proporção NCO/OH1,0:1,0 apresentaram os melhores resultados.

2.3 Efeitos da Radiação nos Polímeros

A degradação dos polímeros devido à incidência de radiação ocorre por meio da energia absorvida pelo material na forma de fótons. Esta energia é definida como o inverso do comprimento de onda do raio multiplicado pela constante de Planck e pela velocidade da luz (BLAGA, 1980). A Figura 6 mostra esta relação.

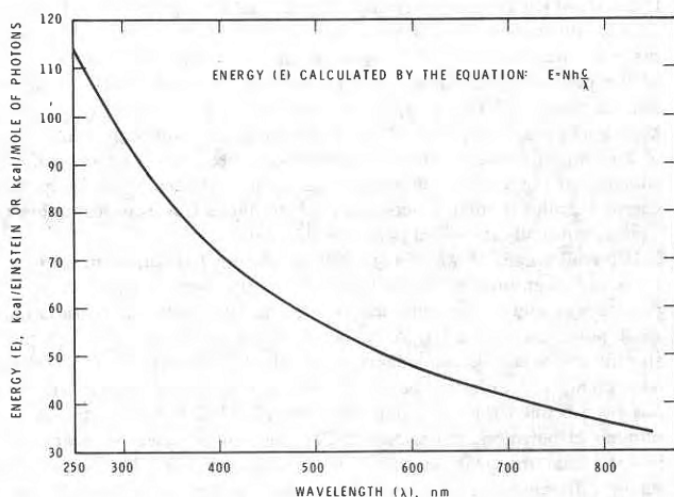


Figura 6 - Relação entre energia e comprimento de onda.
Fonte: (BLAGA, 1980)

A partir do gráfico da Figura 6 é possível correlacionar a energia resultante da radiação com as energias das ligações químicas presentes nas cadeias poliméricas. A Tabela 1 lista estas correlações para as principais ligações químicas encontradas nos polímeros.

Tabela 1 - Comparação entre algumas ligações químicas com a energia de ligação e o comprimento de onda equivalente.

Fonte: (BLAGA, 1980)

Ligação química	Energia de ligação (kcal/mol)	Comprimento de onda (nm) equivalente
O-H	111	259
C-F	105	272
C=O	100	286
C-H ^a	99	290
N-H	93	306
C-O	84	340
C-C	83	342
C-Cl	79	364
C-N	70	410

^aValor típico para ligação C-H, considerando-se grupos CH₃e CH₂. Este valor depende das ligações químicas circundantes.

O comprimento de onda da radiação ultravioleta, foco deste trabalho, varia de 290 a 410 nm, o que corresponde a uma energia de 99 a 70 kcal/mol. Conforme a Tabela 1 pode-se verificar que este tipo de radiação é capaz de afetar diversas ligações químicas poliméricas e, conseqüentemente, causar degradação fotoquímica na maioria dos materiais poliméricos (BLAGA, 1980).

O processo químico envolvido nas alterações mecânicas é a foto-oxidação, que é o responsável pelo envelhecimento da superfície do polímero (PIERPOINT, *et. al.*, 2001). Os efeitos causados variam conforme os tipos de radiação e as formas de ligações químicas dos polímeros. Pode ocorrer a quebra das cadeias poliméricas, conforme estudo de Charlesby (1960) que avaliou o fenômeno por meio de raio infravermelho. Moad (1998) comprovou, através de ressonância nuclear magnética, RNC, a possibilidade de a radiação causar o arrancamento de átomos da estrutura molecular dos polímeros. Alguns efeitos externos são o amarelamento, perda de brilho ou escurecimento (MENDES, *et. al.*, 2012), fissuras na superfície e fragilidade na resistência ao impacto (LEILA, *et al.*, 2002). Basfar (1997) verificou ainda um aumento da dureza utilizando o método da nanoindentação.

Analisando o caso da poliuretana derivada do óleo de mamona, conforme a Figura 5, as ligações do tipo C-H, C-O e C-C estão presentes na estrutura do poliál. Logo, de acordo com a Tabela 1, verifica-se que este polímero também está sujeito à degradação fotoquímica quando submetido à radiação ultravioleta. Azevedo (2009) avaliou as alterações nas propriedades mecânicas de adesivo de PU derivada do óleo de mamona e concluiu que a radiação causa um aumento de dureza para incidências do tipo UVA, enquanto, após exposição à radiação UVC, a dureza é maior no início do filme e menor em profundidades maiores que 1000nm. O módulo de elasticidade deste polímero aumenta quando irradiado por UVA, o que aumenta a rigidez e fragiliza o adesivo. Entretanto, se o material é exposto à UVC, o módulo elástico diminui o que indica possíveis quebras de ligações químicas do adesivo. A Tabela 2 compara as alterações de algumas propriedades do adesivo de PU quando submetido à radiação UVA, UVC e gama.

Tabela 2 - Tabela comparativa das propriedades do adesivo de poliuretana derivada do óleo de mamona irradiado com UVA, UVC e radiação gama em relação ao adesivo sem irradiar.

Fonte: (AZEVEDO, 2009)

PROPRIEDADE	SEM IRRADIAR	UVA	UVC	GAMA 25 kGy
T _g	60	66	53	70
Dureza Shore D	70	74,2	70,4	75
Dureza Oliver e Pharr (400 mN)	0,10	0,12	0,07	0,10
Viscosidade (10 ¹² Pa.s)	9,4	19,0	1,8	9,9
Ângulo de molhamento (°)	88	66	12	78
DR-X	Pico em 20°	Pico 20° mais baixo e mais estreito	pico 20° posição desloca para valores menores e mais estreito	Pico em 20° igual e mais um pico em 45°
Compressão	Elastomérico	Fratura dúctil	Fratura dúctil	Fratura dúctil
Tração	Fratura dúctil	Fratura frágil	Fratura dúctil	Fratura dúctil
Cor	Amarelo	Amarelo escuro	Amarelo claro	Marrom

2.4 Rugosidade

Rugosidade é o termo utilizado para a definição de desvios presentes em uma superfície, originados pelo contato da ferramenta de corte ou abrasão (ARAND,1989). Este parâmetro pode ser utilizado para qualificar e controlar superfícies (SIQUEIRA *et al.*, 2003).

Em geral, a característica de uma superfície metálica é apresentar um perfil aleatório para rugosidade, a menos que alguma característica regular seja imposta como o lixamento (abrasão) da superfície (STANCHOWIAK, 2001).

Segundo a teoria de interligação mecânica, são entre os vales e os picos do substrato que o aderente se deposita (Sampaio, *et al.*, 2006) e, desta forma, espera-se que a rugosidade de um substrato possa influenciar na espessura do filme obtido.

2.4.1 Parâmetros para Caracterização da Rugosidade

Para a quantificação da rugosidade de uma superfície, podem ser utilizados diversos métodos que fornecem valores de interpretações diferentes. Para demonstrá-los faz-se necessário a definição dos termos:

Percurso de medição (l_m): trecho da superfície metálica onde foi realizada a medição de rugosidade (PALMA, 2006).

Comprimento de amostragem (l_e) ou *cutoff*: definido como um quinto do percurso de medição, Equação 1. Este parâmetro é comumente utilizado na preparação dos equipamentos que medem rugosidade (PALMA, 2006).

$$l_e = \frac{l_m}{5} \quad (1)$$

Segundo a NBR ISO 4287:2002, existem vários métodos para caracterização da rugosidade e, através da curva perfil da superfície, torna-se possível estudá-los:

Altura máxima do pico do perfil (R_p): Representa a maior altura dos picos do perfil de rugosidade. A Figura 7 - Altura máxima do pico do perfil (R_p) ilustra este método.

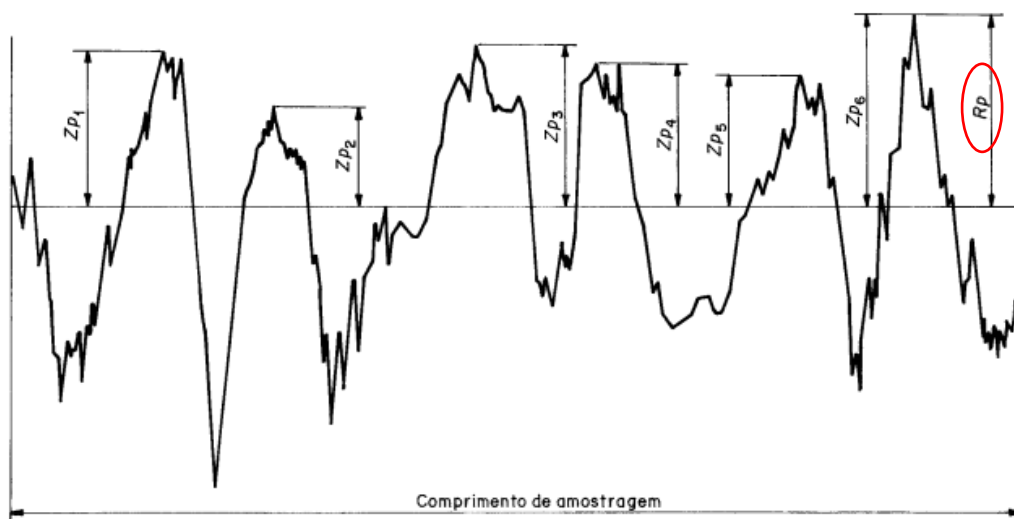


Figura 7 - Altura máxima do pico do perfil (R_p)
Fonte: (NBR ISO 4287:2002)

Profundidade máxima do vale do perfil (R_v): Representa a maior profundidade do vale no comprimento de amostragem. A Figura 8 ilustra este método.

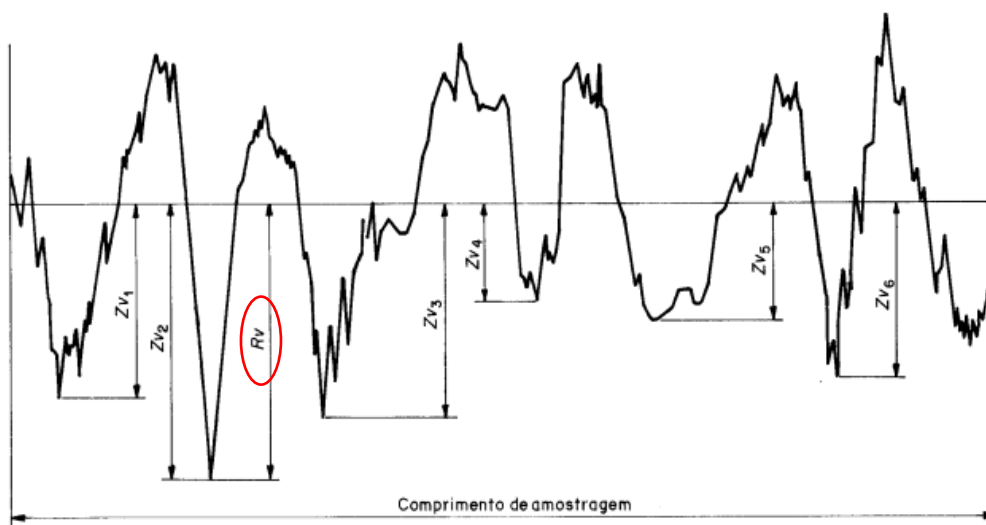


Figura 8 - Profundidade máxima do vale do perfil R_v
Fonte: (NBR ISO 4287:2002)

Altura máxima do perfil (R_z): refere-se à soma de R_p e R_v .

Desvio aritmético médio do perfil avaliado (R_a): Representa a média aritmética dos valores dos picos e vales no comprimento de amostragem (l_e), Equação 2.

$$R_a = \frac{1}{l_e} \int_0^{l_e} |Z(x)| dx \quad (2)$$

$Z(x)$ representa os valores do pico ou vale no ponto medido. A Figura 9 mostra esquematicamente como é obtido o R_a

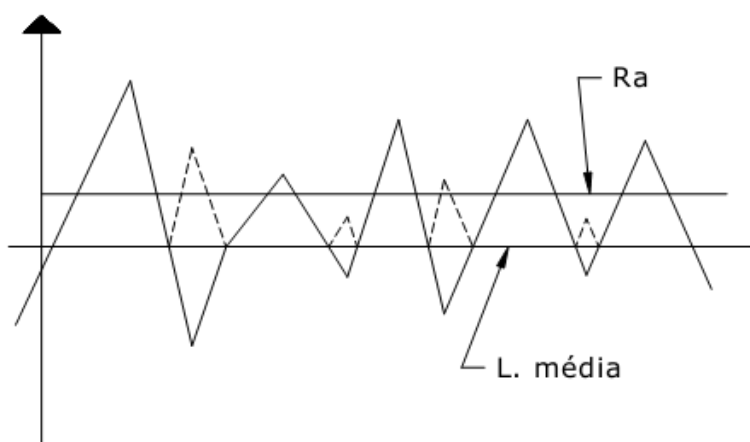


Figura 9 - Esquema para obtenção do R_a
Fonte:(PALMA, 2006)

O método do desvio aritmético médio, R_a , é o mais utilizado e aceito na indústria, pois é capaz de filtrar grandes variações que impactariam no resultado da medição (CAMARGO, 2002).

Para a determinação do comprimento de amostragem (*cutoff*) que deve ser utilizado durante a medição, utiliza-se a Tabela 3.

Tabela 3 - Correlação entre comprimento de amostragem e rugosidade a ser medida
Fonte: (PALMA, 2006)

Rugosidade R_a (μm)	Rugosidade R_z ou $R_{\text{máx}}$ (μm)	l_e (mm)	l_m (mm)
até 0,1	até 0,5	0,25	1,25
de 0,1 até 2,0	de 0,5 até 10,0	0,80	4,00
de 2,0 até 10,0	de 10,0 até 50	2,50	12,50
acima de 10,0	acima de 50,0	8,00	40,00

2.5 Módulo de Elasticidade e Dureza

Os materiais, quando em serviço, geralmente estão sujeitos a forças ou cargas e é necessário avaliar as propriedades mecânicas para a escolha correta do material visando determinada aplicação. O comportamento mecânico de um material é definido pela relação entre a força aplicada e a sua resposta ou deformação gerada. Entre as propriedades mecânicas mais importantes estão a dureza e a resistência a diferentes tipos de carregamentos (CALLISTER, 2002).

O módulo de elasticidade, E , classifica o material quanto a sua resistência à deformação elástica (ASHBY *et al.*, 1996) e está diretamente relacionado com a energia de ligação entre os átomos e/ou moléculas (PADILHA, 1997). Em termos técnicos, essa propriedade representa o quociente entre a tensão aplicada e a deformação elástica resultante, Equação 3 (VLACK, 2000), ou ainda o coeficiente angular do gráfico Tensão x Deformação (CALLISTER, 2002) conforme demonstra Figura 10.

$$\text{Módulo de Elasticidade } (E) = \frac{\text{Tensão } (\sigma)}{\text{Deformação } (\epsilon)} \quad (3)$$

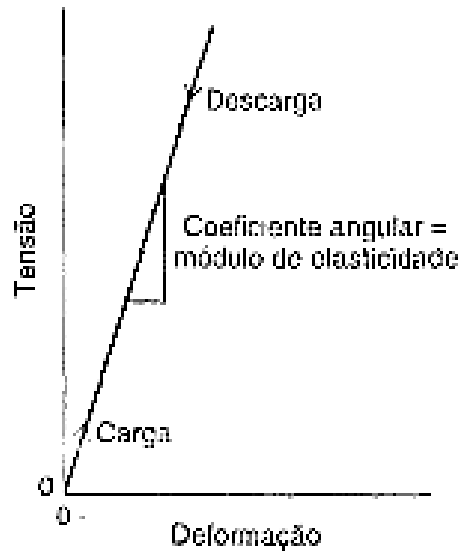


Figura 10 - Diagrama esquemático do gráfico tensão x deformação
Fonte: (CALLISTER, 2002)

A tensão, σ , é definida pela força aplicada por unidade de área, Equação 4 (VLACK, 2000) e a deformação elástica, ϵ , é a divisão da variação do comprimento original (l_0) e o comprimento instantâneo (l_i), mediante a aplicação de uma tensão, pelo comprimento original (l_0) (CALLISTER, 2002), Equação 5. Esta última representa uma deformação reversível, ou seja, depois de retirada a tensão, o material retorna ao seu estado original. Em situações que o material não se recupera, classifica-se a deformação como plástica (VLACK, 2000).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4)$$

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} \quad (5)$$

Outra propriedade importante dos materiais é a dureza que é definida pela resistência do material à uma deformação plástica localizada. Ao longo dos anos

foram desenvolvidas diversas técnicas para quantificar essa propriedade sendo que a maioria delas consistem na impressão de um pequeno penetrador na superfície da peça sob condições controladas de carga e taxa de aplicação (CALLISTER, 2002).

2.6 Indentação Instrumentada

Para a determinação do módulo de elasticidade e dureza foi utilizada neste trabalho a técnica da indentação instrumentada.

Este ensaio, já utilizado em trabalhos anteriores como o de Azevedo (2009), Azevedo, *et al.* (2009) e Vasco e Tambani (2012), é uma das técnicas adequadas para caracterização de filmes finos, pois para esta avaliação é necessário uma escala de resolução submicrométrica em que se empreguem indentações cuja dimensão permita analisar somente o comportamento do filme (TAVARES, 2002). Esta restrição, bem como as propriedades viscoelásticas dos polímeros, justificam a não utilização de técnicas convencionais para a análise da dureza (AZEVEDO, *et al.*, 2009).

O processo de indentação instrumentada possui diversas limitações relacionadas ao ensaio, pois nem sempre é possível eliminar a contribuição do substrato no resultado do experimento (TAVARES, 2002). Segundo a ASTM E384 sugere-se a indentação no valor de no máximo 10% da profundidade do filme para evitar a influência do metal base. Através desta taxa pode-se, ao verificar variação significativa dos resultados durante a sequência de medições, estimar a espessura do filme.

O ensaio por indentação instrumentada consiste na avaliação da carga aplicada em função da profundidade. O equipamento coleta simultaneamente os dados do deslocamento e da força em função do tempo (TAVARES, 2002).

Na Figura 11 está representada a esquemática do processo.

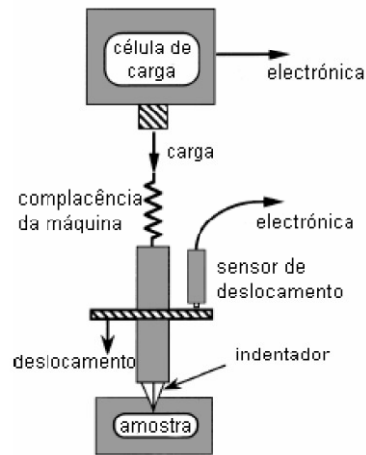


Figura 11 - Diagrama esquemático do funcionamento de um nanoindentador

Fonte: (TAVARES, 2002)

Tanto a dureza quanto o módulo elástico podem ser obtidos através do método de Oliver e Pharr (OLIVER, *et al.*, 1992), fundamentado na recuperação elástica que ocorre na fase inicial do descarregamento. Este método é frequentemente empregado para determinação dessas propriedades (LEPIENSKI, *et al.*, 2007).

Na Figura 12 está representado o ensaio de dureza utilizando um nanoindentador. O processo consiste na aplicação de várias cargas sequenciais e cada qual possui duas vezes o valor da anterior. Os pontos de teste devem ser distribuídos em forma de matriz com distância mínima de 100 μm entre as linhas. A medida entre os vértices superiores de dois triângulos impressos pelo nanoindentador deve ser igual a 3 vezes a medida da base do triângulo (LEPIENSKI, *et.al.*, 2007).

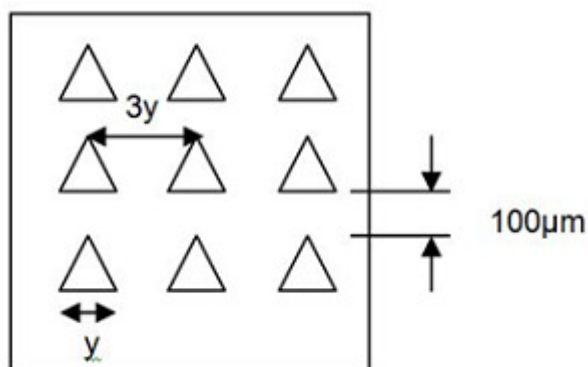


Figura 12 - Impressões do nanoindentador durante ensaio de dureza
Fonte: (Vasco, et. al., 2012)

O ensaio de risco consiste em analisar a adesão dos filmes e determinar a resistência dos filmes à ação de uma ponta penetradora. Com o auxílio do microscópio ótico/eletrônico pode-se observar a formação de trincas e a morfologia de fratura, causadas pelo risco (BROTZEN, *et al.*, 1998). A Figura 13 ilustra o ensaio de risco.

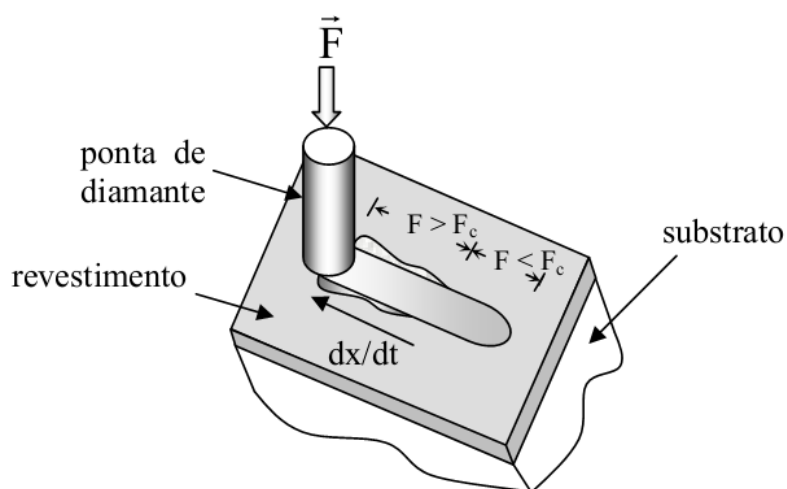


Figura 13 – Representação esquemática de um ensaio de risco
Fonte: (TAVARES, 2002)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os métodos e técnicas que foram utilizadas para a preparação das amostras metálicas, medição das rugosidades, preparação da poliuretana derivada do óleo de mamona, aplicação da PU sobre as superfícies metálicas, envelhecimento das amostras por radiação UVA e UVC e testes de indentação instrumentada.

3.1 Fluxograma

A Figura 14 mostra o fluxo dos procedimentos realizados para a preparação das amostras e realização dos testes de indentação instrumentada.

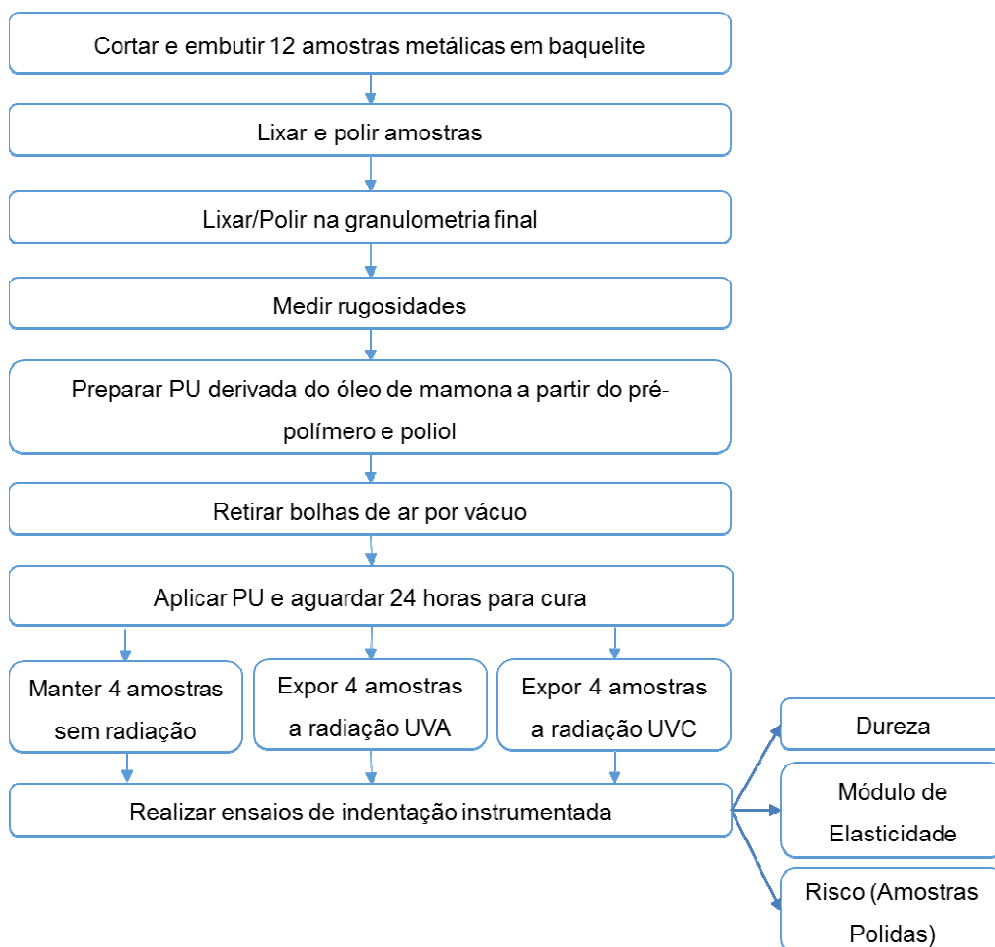


Figura 14 - Fluxograma dos procedimentos realizados durante o trabalho

3.2 Preparação da Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona

A poliuretana, Polibond, utilizada neste trabalho foi cedida pela empresa Cequil Central de Ind. Des. de Polímeros Ltda de Araraquara – SP, que foi fornecida na forma de um poliálcool poliéster trifuncional, obtido do óleo de mamona e por um pré-polímero. A preparação do polímero foi feita conforme orientação da empresa fornecedora. Os dois componentes foram misturados na proporção 1:1 e homogeneizados.

Na sequência, foi realizado o processo de retirada das bolhas de ar da mistura por vácuo. Para isso utilizou-se um dessecador e uma bomba de geração de vácuo, ambos pertencentes ao Laboratório de Materiais da UTFPR. A poliuretana foi mantida no vácuo por aproximadamente 8 minutos. A Figura 15 mostra o polímero homogeneizado, sem a presença de bolhas de ar e pronto para ser aplicado.



Figura 15 - Poliuretana derivada do óleo de mamona, após uso da bomba de vácuo

3.3 Preparação das amostras metálicas

As amostras metálicas são de aço ABNT 1020 fornecido pelo laboratório de materiais da UTFPR em forma de barras cilíndricas.

3.3.1 Embutimento em baquelite

As barras de aço 1020 foram cortadas em pedaços de aproximadamente 20 mm de comprimento. Cada amostra foi embutida em baquelite a fim de facilitar o lixamento, polimento e aplicação do filme de poliuretana.

3.3.2 Lixamento e Polimento

Todas as amostras foram lixadas sequencialmente de forma manual por lixas de granulometria 220, 320, 400, 600 e 1200 no aparelho StruersKnuth Rotor 3 do Laboratório de Materiais da UTFPR, Figura 16.



Figura 16 - Lixadeira StruersKnuth Rotor 3

Fonte: (Vasco, *et. al.*, 2012)

Em seguida, foi realizado manualmente o polimento em alumina 1 μ m para eliminar todos os riscos da superfície das amostras a fim de prepará-las para o lixamento final. A politriz utilizada foi a Arotec APL-4 do Laboratório de Materiais da UTFPR, Figura 17.



Figura 17 - Politriz manual Arotec APL-4

Após o lixamento e polimento prévio das superfícies metálicas, as amostras foram preparadas na sua condição final que fornecerá as diferentes rugosidades necessárias para a realização deste trabalho. Foram escolhidas quatro condições: lixamento em granulometria 400, 600, 1200 e polimento em pasta de diamante com grão de tamanho $1\mu\text{m}$. A politriz utilizada para este último caso foi a Struers DP 10 do Laboratório de Materiais da UTFPR, Figura 18.



Figura 18 - Politriz manual Struers DP 10

3.3.3 Medição das Rugosidades

As medições de rugosidades foram realizadas utilizando o rugosímetro Instrutherm RP 200, do Laboratório de Metrologia da UTFPR. Foram coletadas três medições em sentido paralelo aos sulcos do lixamento, e em seguida outras três na direção perpendicular. A Figura 19 mostra o equipamento utilizado.



Figura 19 - Rugosímetro Instrutherm RP 200

O parâmetro escolhido para a avaliação da rugosidade foi o Ra e o equipamento ajustado com *cutoff* de 0,8.

3.3.4 Aplicação do Filme de PU sobre a superfície da amostra metálica

Imediatamente após a retirada do copo plástico do dessecador, depositou-se 0,025 g de PU sobre cada amostra. A medição da massa da poliuretana foi feita com uma balança de precisão Shimadzu AUY220 do GrMaTS da UTFPR. A Figura 20 mostra o procedimento de aplicação da PU sobre a superfície metálica e a balança utilizada.



Figura 20 - Aplicação da poliuretana sobre as amostras metálicas

Em seguida uma placa de acrílico foi colocada sobre a superfície metálica e uma massa de aproximadamente 3 kg foi posicionada no lado oposto das amostras para garantir a uniformidade do filme, conforme mostrado na Figura 21. Este posicionamento foi mantido por 24 horas para a cura do filme.

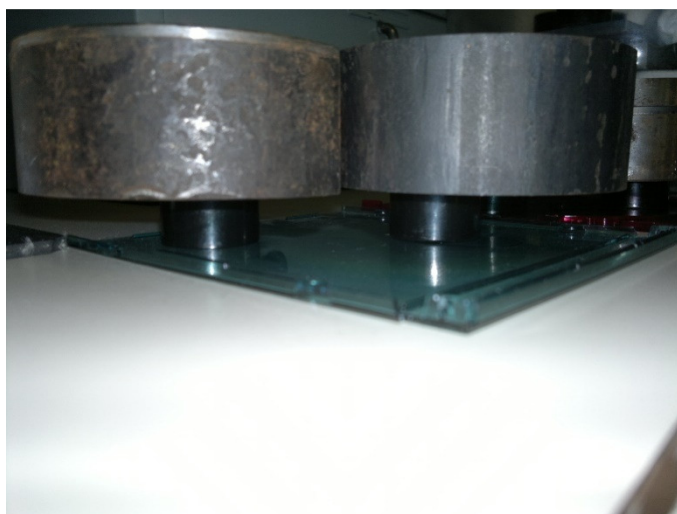


Figura 21–Posicionamento das cargas sobre o filme de poliuretana

3.4 Envelhecimento com Radiação Ultravioleta

As amostras foram colocadas no interior de duas caixas de madeira, sendo que, na primeira foi instalada uma lâmpada UVA da marca Sylvania 15W – 350 BL,

com pico de radiação a 350 nm e na segunda uma lâmpada UVC da marca Philips 15W – TUV, com pico de radiação a 253 nm. A Figura22 ilustra o posicionamento utilizado em ambas as caixas. Todas as amostras foram envelhecidas por 1.000 horas.

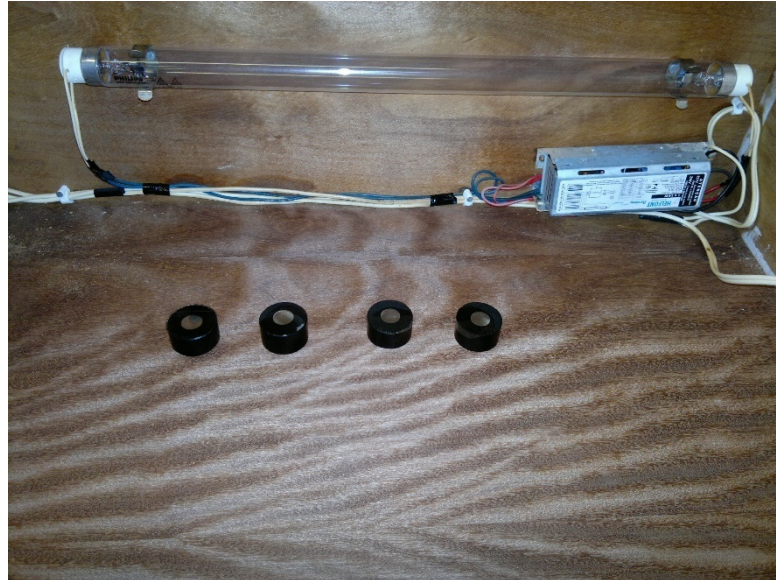


Figura22 -Caixa de envelhecimento das amostras com radiação UVC

3.5 Ensaios de dureza, módulo elástico e adesividade

A indentação instrumentada foi utilizada para realizar os ensaios de dureza (H) e módulo elástico (E) através do método de Oliver e Pharr (1992), e a adesividade por meio de um ensaio de risco. Ambos os processos utilizaram um indentador com uma ponta Berkovich. As cargas aplicadas nas indentações variaram de 0,1 a 400 mN. Durante o ensaio de risco a carga foi variada de forma gradual até o valor máximo de 400 mN conforme metodologia de ensaio utilizada no trabalho de Vasco e Tambani (2012). O aparelho utilizado foi o Nanoindenter XP MTS System, da Universidade Federal do Paraná. Figura 23. Conforme a ASTM E384 sugere, a partir do momento em que o substrato metálico influenciou as medições de dureza, foi considerado que a indentação atingiu 10% da espessura do filme e portanto foi possível estimar sua espessura.



Figura 23 - Nanoidenter XP TM da MTS System

3.6 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Para a obtenção das micrografias de MEV foi utilizado um equipamento da Zeiss, modelo EVO MA15 do Departamento de Mecânica da UTFPR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o trabalho. Primeiramente são apresentadas as condições finais das amostras após a medição das rugosidades e a qual tipo de radiação foram submetidas. Em seguida, são apresentados os resultados dos ensaios dureza, módulo de elasticidade e risco.

4.1 Condição final após preparação das amostras

A Tabela 4 lista todas as amostras que foram fabricadas durante o trabalho e as classifica conforme a condição da superfície em que foram preparadas, os valores médios das rugosidades medidas na escala Ra, a que tipo de radiação foram submetidas e a nomenclatura utilizada.

Tabela 4—Relação de amostras, condição superficial, rugosidade média, desvio padrão, condição de envelhecimento e nomenclatura utilizada

Amostra	Condição Superficial	Rugosidade	Desvio Padrão	Envelhecimento	Nomenclatura
		Média Ra (μm)	Rugosidade (μm)		
1	Polida	0,010	0,00094	UVA	POL-A
2	Lixa 1200	0,095	0,01675	UVA	1200-A
3	Lixa 600	0,149	0,02780	UVA	600-A
4	Lixa 400	0,187	0,00636	UVA	400-A
5	Polida	0,010	0,00094	UVC	POL-C
6	Lixa 1200	0,058	0,01336	UVC	1200-C
7	Lixa 600	0,092	0,00748	UVC	600-C
8	Lixa 400	0,156	0,01299	UVC	400-C
9	Polida	0,008	0,00069	Sem irradiar	POL-SI
10	Lixa 1200	0,079	0,00871	Sem irradiar	1200-SI
11	Lixa 600	0,094	0,00960	Sem irradiar	600-SI
12	Lixa 400	0,126	0,01491	Sem irradiar	400-SI

Os valores das medidas de rugosidade são mostradas em detalhe no Apêndice A. Na comparação das amostras que foram preparadas com lixas de mesma granulometria percebe-se que ocorrem flutuações nos valores de rugosidade média e desvio padrão das amostras. Isso pode ser justificado devido ao processo de acabamento ser manual e as lixas apresentarem irregularidades.

4.2 Caracterização Nanomecânica

A Figura 24 apresenta uma das impressões das indentações feitas na amostra POL-SI com a ponta Berkovich. Percebe-se a presença de *pile up*, o que indica que houve deformação plástica na região lateral das impressões.

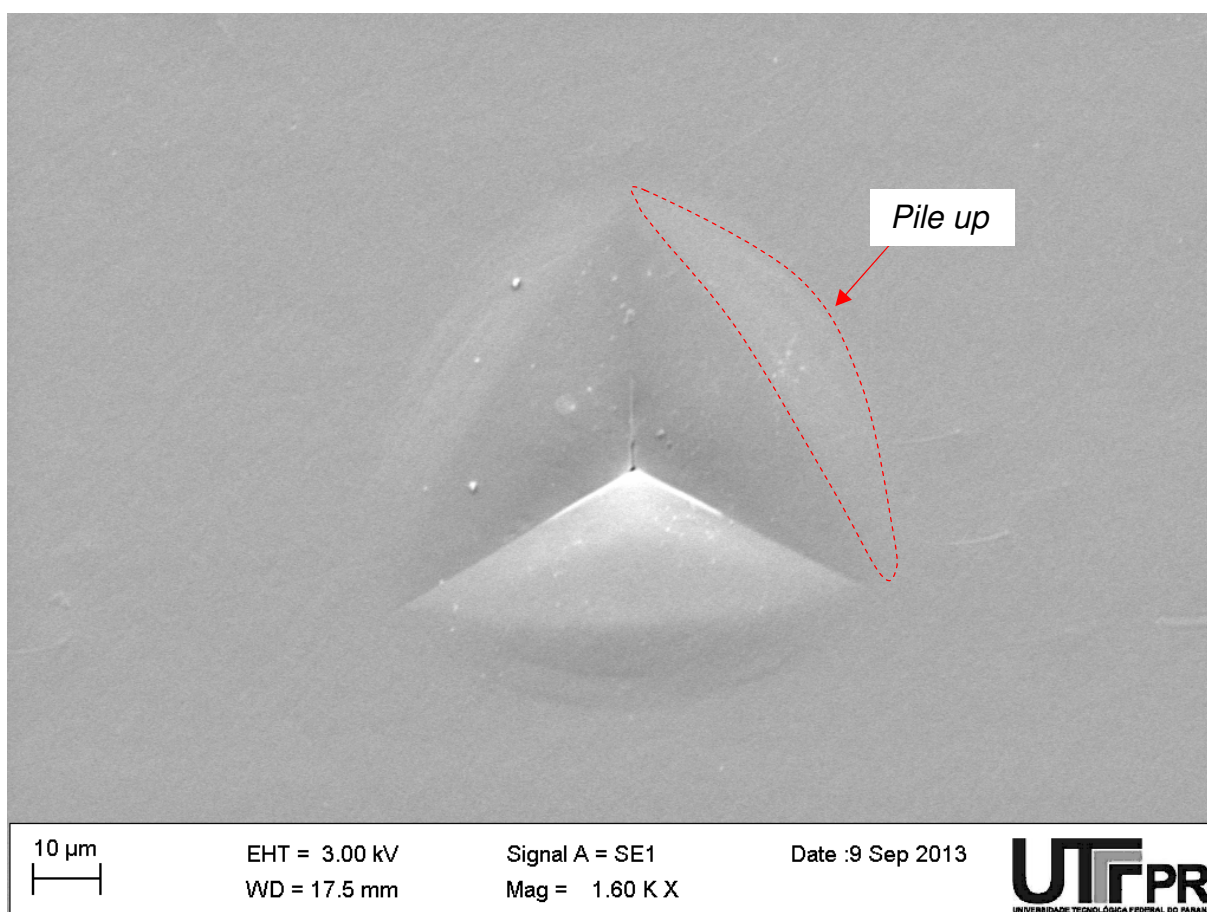


Figura 24 - Microscopia MEV de uma das indentações feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN na amostra POL-SI

A Figura 25 mostra uma das impressões das indentações feitas na amostra POL-A com a ponta Berkovich. Observa-se nesta indentação que o *pile up* é mais evidente do que na amostra POL-SI. O material atingiu o estado plástico e por este motivo a deformação permaneceu na região lateral das impressões após o indentador retirar a carga. Nota-se que o indentador estava com impurezas que interferiram na imagem da impressão.

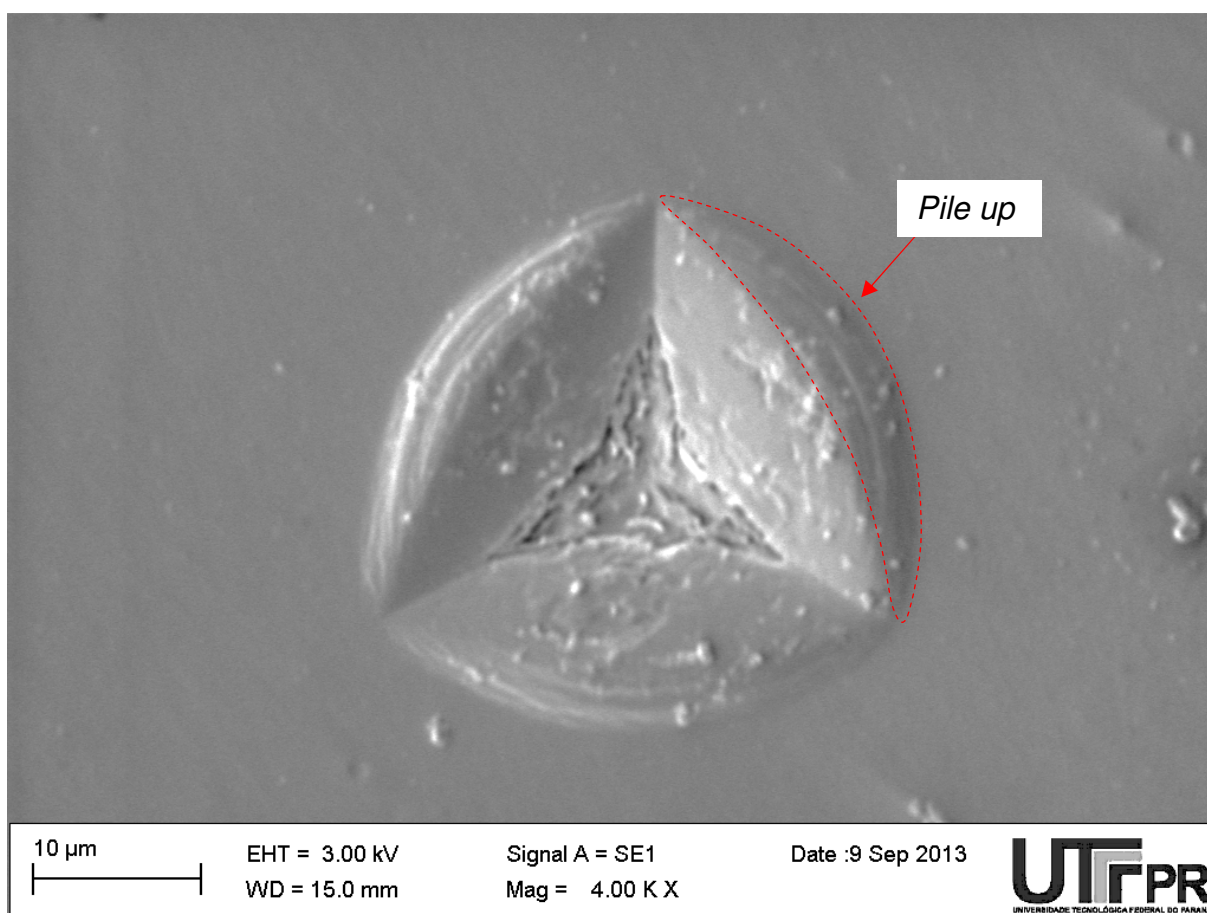


Figura 25 - Microscopia MEV de uma das indentações feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN na amostra POL-A

A Figura 26 mostra uma das impressões das indentações feitas na amostra POL-C com a ponta Berkovich. Observa-se novamente a ocorrência de *pile up* nas indentações, indicando que o material atingiu o estado plástico na região lateral das impressões. Verifica-se também a presença de trincas.

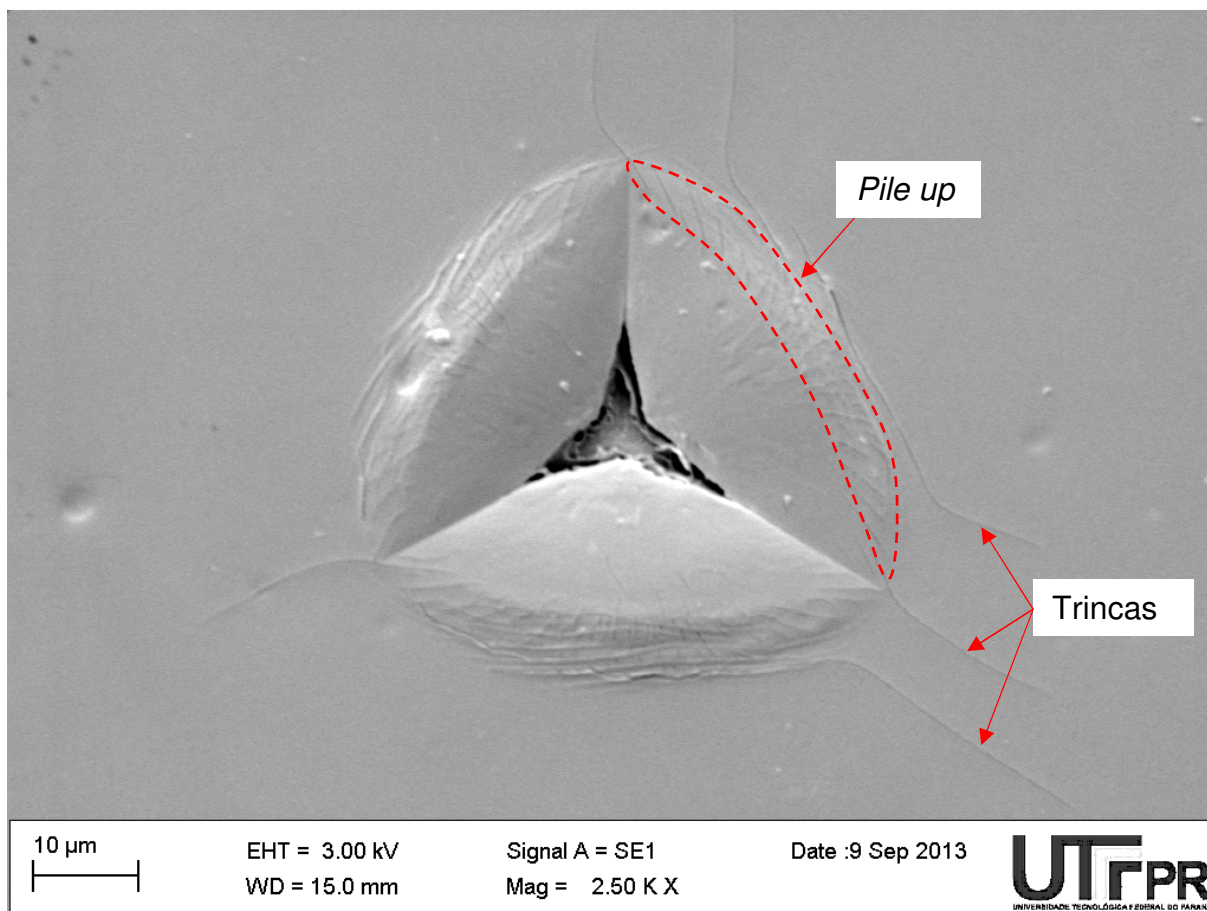


Figura 26 - Microscopia MEV de uma das indentações feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN na amostra POL-C

A presença de *pile up* em todas as indentações já era esperada, conforme resultados de Azevedo (2009). A ocorrência de trinca na amostra POL-C sugere a existência de descontinuidades no local de aplicação da carga uma vez que a radiação UVC é mais penetrante e quebra ligações abaixo da superfície não fragilizando a mesma.

4.2.1 Ensaio de dureza e módulo de elasticidade

A Figura 27 apresenta os resultados de dureza para as amostras com o substrato metálico polido. Os valores com as médias das medidas e seus desvios padrões estão no Apêndice B.

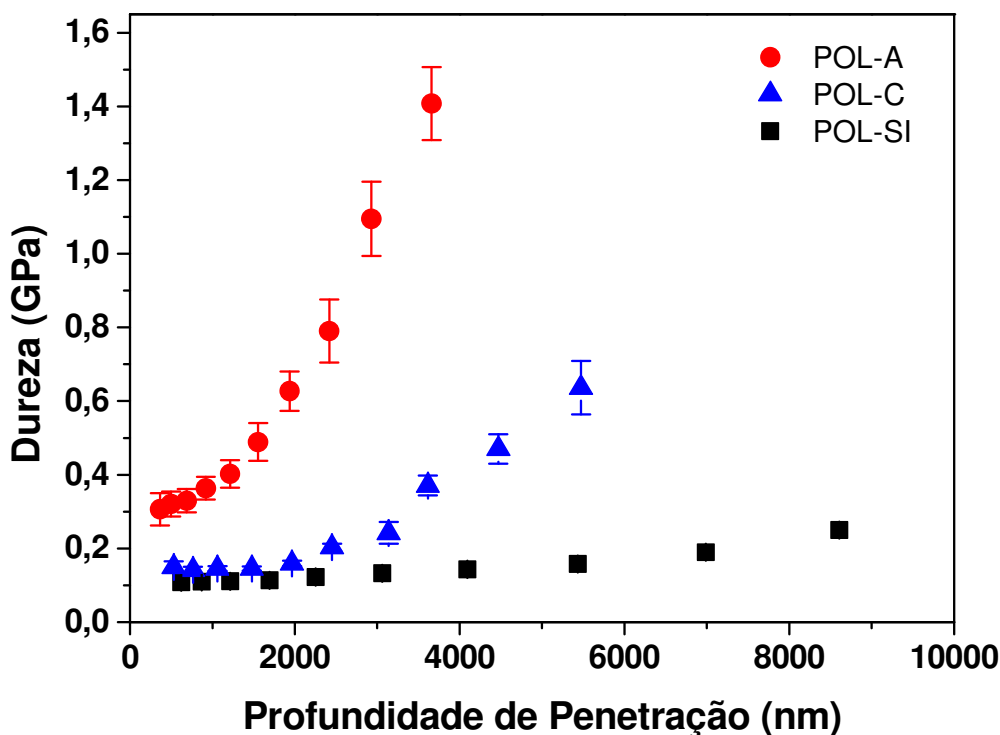


Figura 27 - Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras POL-A, POL-C e POL-SI.

Observa-se na Figura 27 que a dureza da amostra POL-A é 0,30 GPa para uma profundidade de penetração 360 nm, para a amostra irradiada com UVC a dureza é de 0,15GPa para uma profundidade de penetração de 530 nm e a amostra sem irradiar tem dureza de 0,11GPa para profundidade de penetração de 620 nm. Para profundidade de 3600 nm a dureza da amostra POL-A é de 1,40 GPa, POL-C é de 0,38 GPa e a POL-SI é de 0,15 GPa.

A Figura 28 apresenta os resultados de módulo elástico para as amostras com o substrato metálico polido.

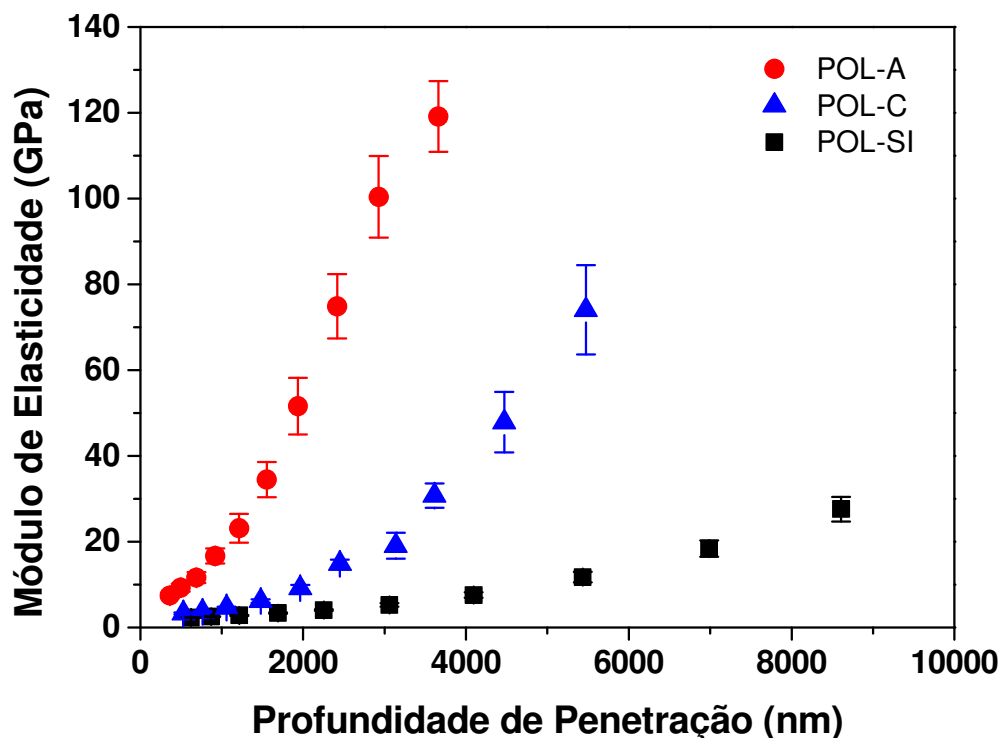


Figura 28 – Curva de Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras POL-A, POL-C e POL-SI

Observa-se na Figura 28 que o módulo de elasticidade da amostra POL-A é 7,44 GPa para uma profundidade de penetração de 360nm, para a amostra irradiada com UVC o módulo elástico é de 3,30 GPa para uma profundidade de penetração de 530 nm e a amostra sem irradiar tem módulo elástico de 2,30 GPa para uma profundidade de penetração de 620nm. Para a profundidade de 3600 nm o módulo de elasticidade da amostra POL-A é de 119,10 GPa, POL-C é de 31,70 GPa e a POL-SI é de 6,70 GPa.

Nota-se que o substrato metálico interfere no filme a partir da profundidade de penetração de 500nm na amostra POL-A indicando uma espessura do filme de 5 μm . Para POL-C e POL-SI há uma estabilidade da dureza até profundidades próximas a 1500 nm onde inicia a interferência do metal base, indicando uma espessura de filme com aproximadamente 15 μm . O filme submetido à radiação UVA apresentou valores de dureza e módulo elástico superiores à amostra não irradiada, indicando a possibilidade de entrecruzamento de cadeias devido a possíveis

quebras e recombinação de ligações químicas na superfície do polímero que são causadas por este tipo de radiação (AZEVEDO, 2009).

A Figura 29 representa a curva da dureza *versus* a profundidade de penetração para o caso das amostras que tiveram suas superfícies metálicas preparadas com lixa granulometria 1200.

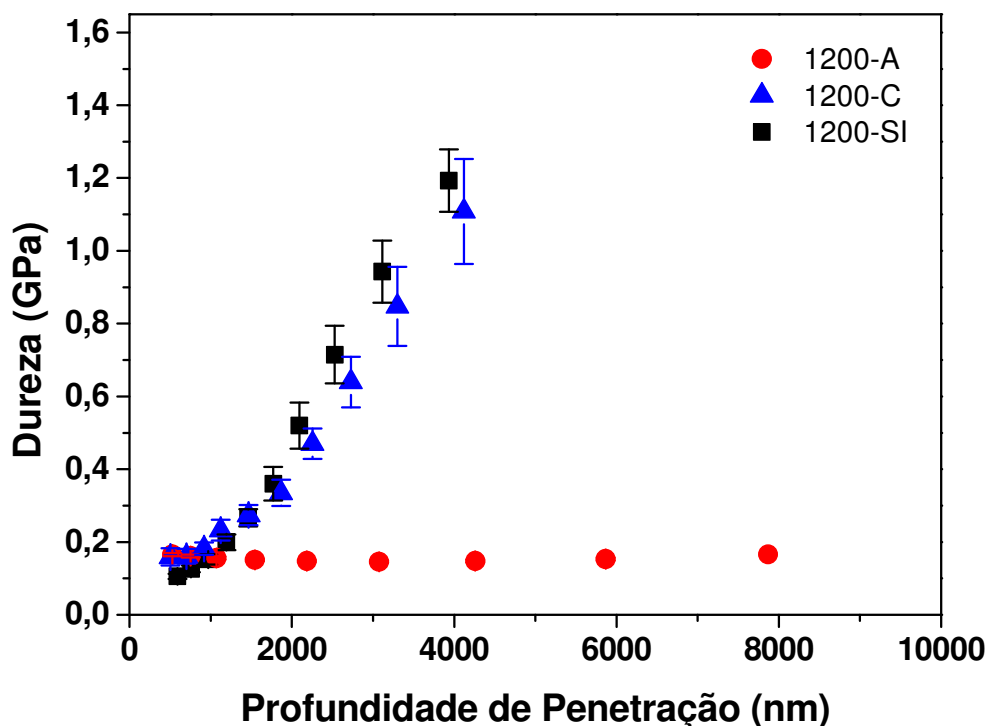


Figura 29 - Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 1200-A, 1200-C e 1200-SI.

Verifica-se na Figura 29 que a dureza para a amostra 1200-A é 0,16 GPa para uma profundidade de penetração 525 nm, para a amostra irradiada com UVC a dureza é de 0,15 GPa para uma profundidade de penetração de 500 nm e a amostra sem irradiar tem dureza de 0,11 GPa para profundidade de penetração de 585nm. Para profundidade de 3930 nm a dureza da amostra 1200-A é de 0,15 GPa, 1,06 GPa para 1200-C e 1,19 GPa para 1200-SI.

A Figura 30 mostra os resultados da curva do módulo de elasticidade *versus* a profundidade de penetração para as amostras que tiveram a superfície metálica preparadas com lixa granulometria 1200.

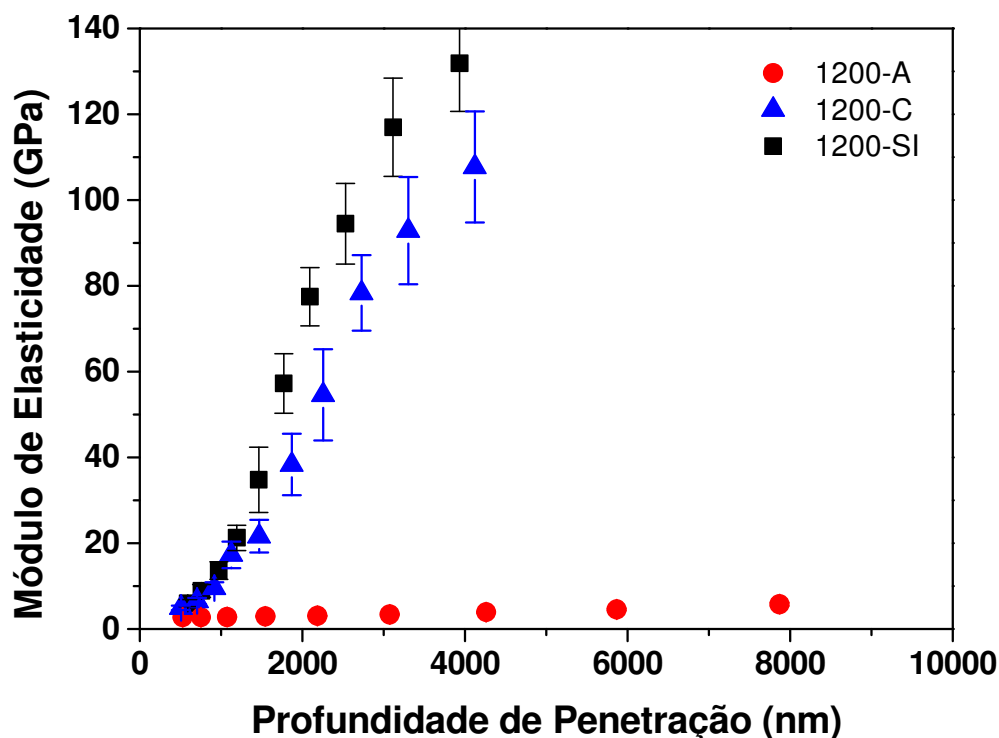


Figura 30 - Curva de Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 1200-A, 1200-C e 1200-SI

Verifica-se na Figura 30 que o módulo de elasticidade da amostra 1200-A é 2,72 GPa para uma profundidade de penetração 525 nm, para a amostra irradiada com UVC o módulo elástico é de 4,93 GPa para uma profundidade de penetração de 500 nm e a amostra sem irradiar tem módulo elástico de 6,03 GPa para uma profundidade de penetração de 585nm. Para a profundidade de penetração de 3930 nm o módulo de elasticidade da amostra 1200-A é de 3,68 GPa , 1200-C é 104,80 GPa e a 1200-SI é de 131,80 GPa.

Nota-se influência do substrato metálico nas amostras 1200-C e 1200-SI em profundidades de penetração próximas a 800 nm indicando uma espessura de filme de 8 μ m. A amostra 1200-A apresentou valores constantes de dureza até a profundidade de penetração de aproximadamente 8000 nm e uma espessura de

filme de 80 μm , o que representa um valor alto em relação às outras amostras. A justificativa desta divergência é algum possível erro durante a aplicação do filme de PU. A superfície do filme irradiado em UVC apresentou aumento de dureza em relação à amostra que não foi irradiada.

Na Figura 31 são apresentados os resultados para os casos das amostras com superfície metálica lixada em granulometria 600.

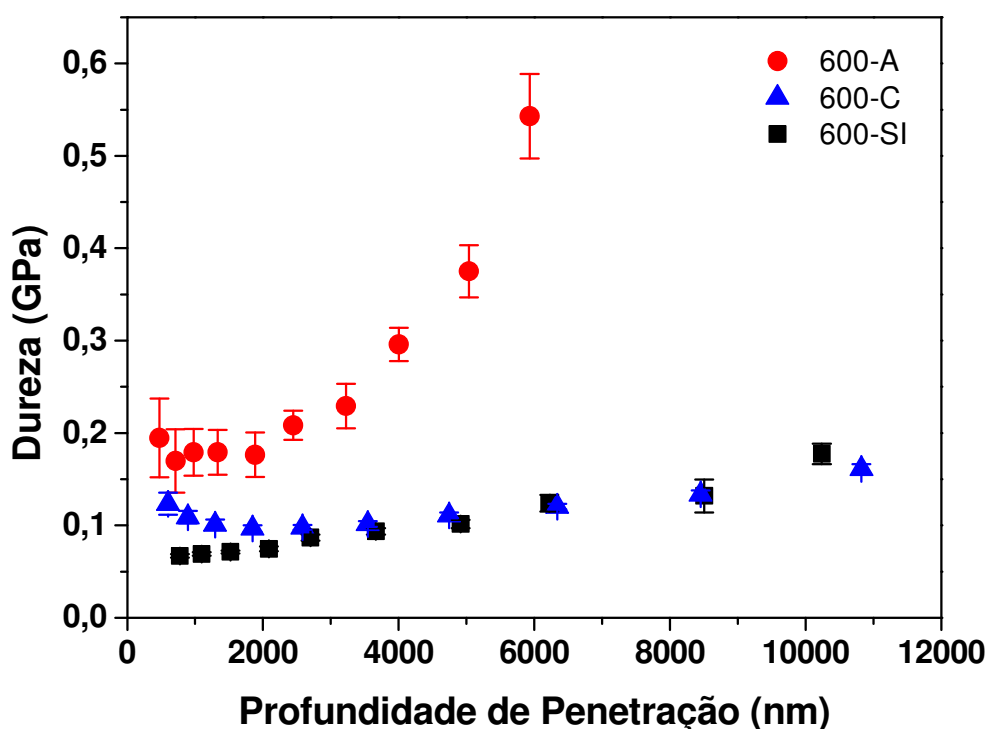


Figura 31 - Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 600-A, 600-C e 600-SI

Observa-se na Figura 31 que a dureza da amostra 600-A é 0,19 GPa para uma profundidade de penetração 470 nm, para a amostra irradiada com UVC a dureza é de 0,12 GPa para uma profundidade de penetração de 600 nm e a amostra sem irradiar tem dureza de 0,06 GPa para profundidade de penetração de 780 nm. Para profundidade de 5930 nm a dureza da amostra 600-A é de 0,54 GPa, 600-C 0,12 GPa e a 600-SI é de 0,12 GPa.

A Figura 32 apresenta os resultados do módulo de elasticidade *versus* a profundidade de penetração para as amostras preparadas com lixa granulometria 600.

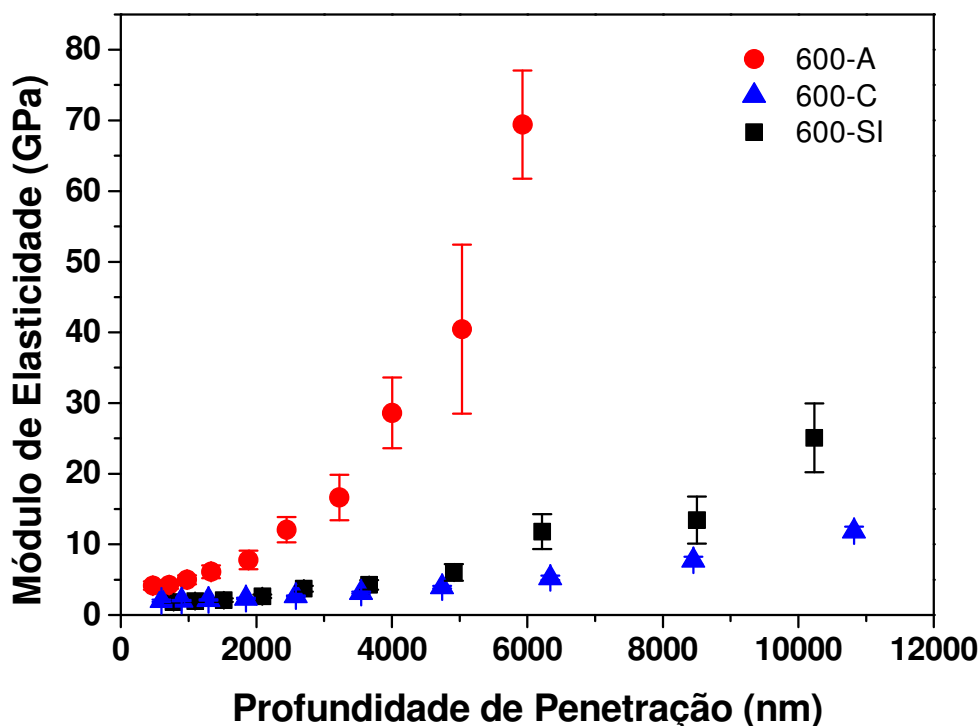


Figura 32 - Curva de Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 600-A, 600-C e 600-SI

Verifica-se na Figura 32 que o módulo de elasticidade da amostra 600-A é 4,76 GPa para uma profundidade de penetração 470nm, para a amostra irradiada com UVC o módulo elástico é de 2,02 GPa para uma profundidade de penetração de 600 nm e a amostra sem irradiar tem módulo elástico de 1,81 GPa para uma profundidade de penetração de 780 nm. Para a profundidade de penetração de 5930 nm o módulo de elasticidade da amostra 600-A é de 69 GPa , 600-C é 5,12 GPa e a 600-SI é de 10,30 GPa.

Para o caso 600-A, da mesma forma que para a amostra POL-A, observa-se um aumento da dureza e do módulo elástico na superfície do filme em relação à amostra que não foi irradiada e que, a uma profundidade de 1000nm, inicia-se a influência do substrato na medição indicando uma espessura de filme de 10 μ m.

Asuperfície da amostra irradiada em UVC apresentou valores de dureza superiores à não irradiada, e ambas apresentaram espessura de filme próximas a 20 μ m. A amostra 600-C apresentou uma curva de dureza típica de polímeros, a qual inicia-se em um valor mais elevado na superfície e à profundidades maiores a dureza diminui, conforme observado por Azevedo (AZEVEDO, 2009).

A Figura 33 apresenta os resultados de dureza para as amostras com o substrato metálico submetido à lixa granulometria 400.

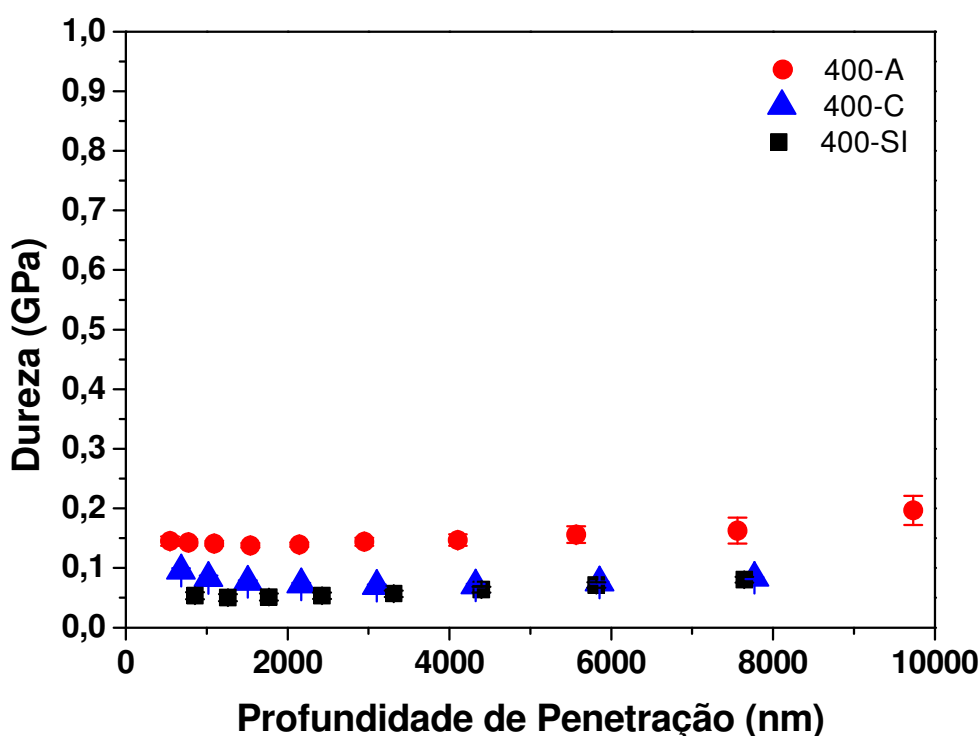


Figura 33 - Curva de Dureza x Profundidade de Penetração das amostras 400-A, 400-C e 400-SI

Nota-se na Figura 33 que a dureza da amostra 400-A é 0,14 GPa para uma profundidade de penetração 545 nm, para a amostra irradiada com UVC a dureza é de 0,09 GPa para uma profundidade de penetração de 680 nm e a amostra sem irradiar tem dureza de 0,05 GPa para profundidade de penetração de 855 nm. Para profundidade de 7560 nm a dureza da amostra 400-A é de 0,16 GPa, 400-C é de 0,083 GPa e a 400-SI é de 0,081 GPa.

A Figura 34 apresenta os resultados de módulo elástico para as amostras com o substrato metálico submetido à lixa granulometria 400.

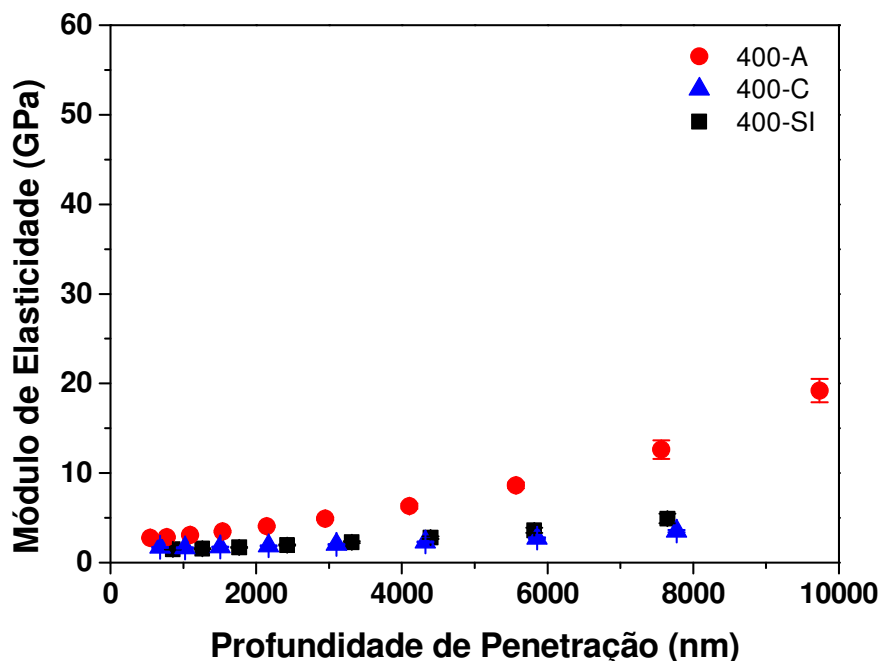


Figura 34 - Curva de Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 400-A, 400-C e 400-SI

Observa-se na Figura 34 que o módulo de elasticidade da amostra 400-A é 2,75 GPa para uma profundidade de penetração 545 nm, para a amostra irradiada com UVC o módulo elástico é de 1,70 GPa para uma profundidade de penetração de 680 nm e a amostra sem irradiar tem módulo elástico de 1,48 GPa para uma profundidade de penetração de 855 nm. Para a profundidade de 7560 nm o módulo de elasticidade da amostra 400-A é de 12,61 GPa, a 400-C é de 3,49 GPa e a 400-SI é de 4,80 GPa.

Verifica-se uma influência do substrato metálico em uma profundidade aproximada 2000 nm para todas as amostras preparadas em lixa 400, o que representa espessuras de filme semelhantes e estimadas em 20 μm , possibilitando uma melhor comparação nos efeitos causados pela radiação. Nota-se que os valores de dureza e módulo de elasticidade são superiores para a amostra submetida à radiação UVA em relação a amostra não irradiada, da mesma forma que nos casos da amostra polida e da lixada em granulometria 600. Observa-

setambémque a amostra 400-C possui uma dureza superior à 400-SI na superfície do filme polimérico.

Com exceção da amostra 1200-A, todas os filmes irradiados com UVA apresentaram um aumento de dureza e módulo elástico em relação as amostras que não foram envelhecidas. Este comportamento era previsto conforme trabalho de Azevedo (2009), que a partir de análise térmica de adesivo de poliuretana, mostrou que este tipo de radiação quebra ligações químicas do tipo C-C e C-O, as quais se recombinam rapidamente causando o entrecruzamento das cadeias, aumentando a dureza do material e de forma menos significativa o módulo elástico. Para a radiação UVC, quando comparada com as amostras sem irradiar, notou-se um aumento de dureza em profundidades próximas à superfície ao passo que o módulo de elasticidade foi pouco alterado. Este comportamento é semelhante ao de Azevedo (2009) que observou um aumento de dureza na superfície de adesivo de PU após exposição à radiação UVC justificada por uma possível quebra das ligações químicas O-H e C-H (AZEVEDO, 2009).

A Figura 35 apresenta os gráficos da dureza e do módulo de elasticidade *versus* profundidade de penetração para as amostras que não foram irradiadas.

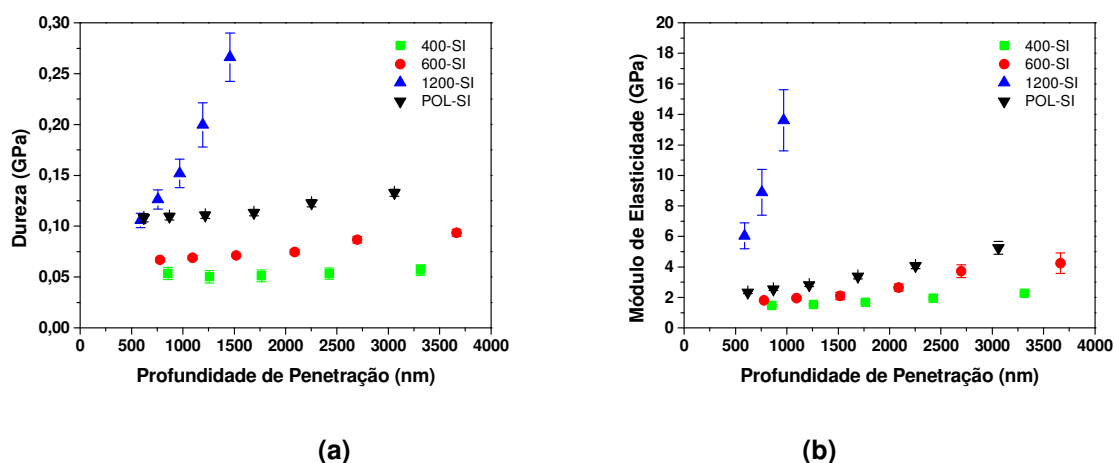


Figura 35 - (a) Curva da Dureza x Profundidade de Penetração e (b) Curva do Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 400-SI, 600-SI, 1200-SI e POL-SI

Percebe-se na Figura 35(a) que à profundidades próximas à superfície do filme, as amostras que não foram irradiadas apresentaram valores de dureza na faixa de 0,05 a 0,11G Pa enquanto para o módulo de elasticidade, Figura

35(b), variaram entre 1,48 e 6,03 GPa. A amostra 1200-SI apresentou o maior módulo de elasticidade entre as amostras que não sofreram irradiação, o que é justificado pela influência do substrato após a primeira indentação. Os valores são próximos aos encontrados por Vasco e Tambani (2012).

A Figura 36 ilustra os gráficos de dureza e de módulo de elasticidade das amostras que sofreram radiação UVA.

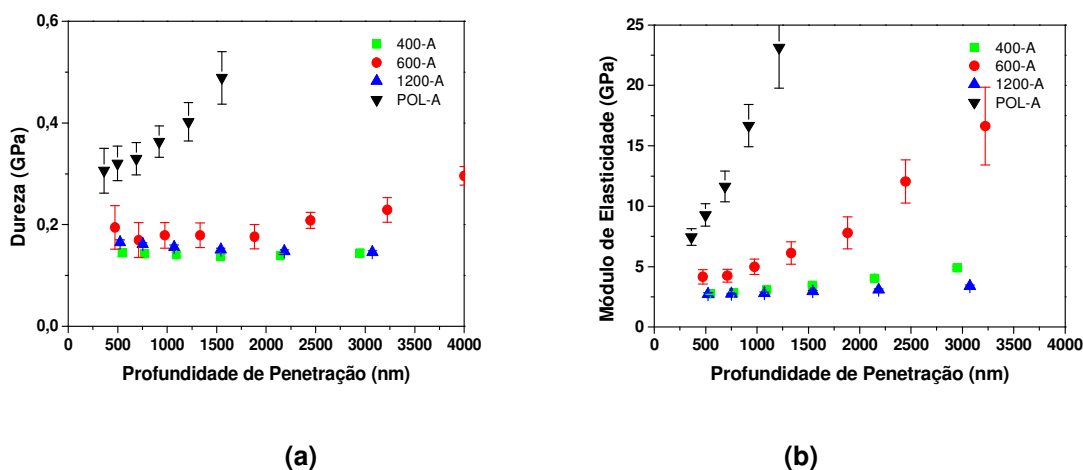


Figura 36 - (a) Curva da Dureza x Profundidade de Penetração e (b) Curva do Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 400-A, 600-A, 1200-A e POL-A

Observa-se na Figura 36(a) que para as amostras envelhecidas com radiação UVA, os filmes apresentaram durezas que variaram de aproximadamente 0,14 GPa a 0,30 GPa na primeira indentação enquanto o módulo elástico, Figura 36(b), variou de 2,72 GPa a 7,44 GPa. A amostra POL-A sofreu influência do substrato após a primeira indentação, enquanto as outras amostras apresentaram valores e comportamentos próximos aos encontrados por Azevedo (2009).

A Figura 37 mostra os gráficos de dureza e módulo de elasticidade obtidos dos ensaios de indentação nas amostras que foram submetidas à radiação UVC.

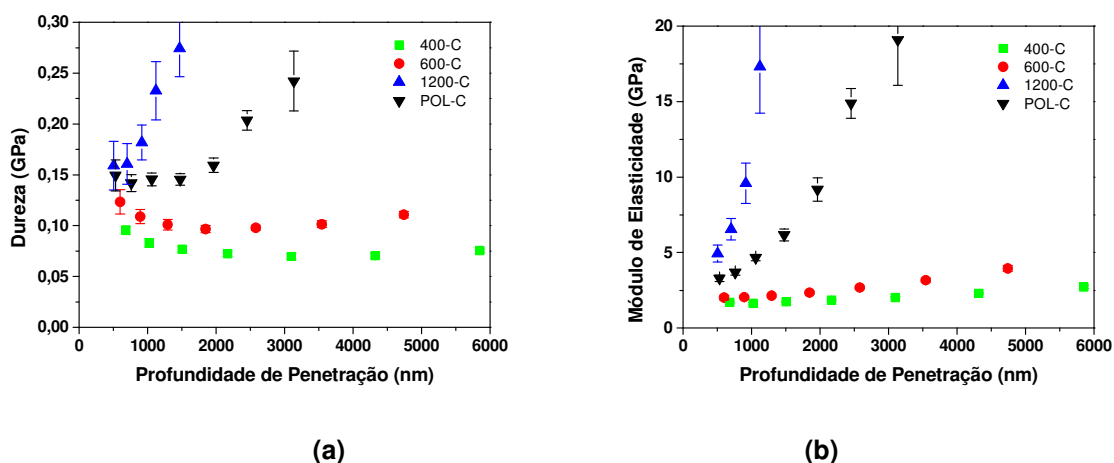


Figura 37 - (a) Curva da Dureza x Profundidade de Penetração e (b) Curva do Módulo de Elasticidade x Profundidade de Penetração das amostras 400-C, 600-C, 1200-C e POL-C

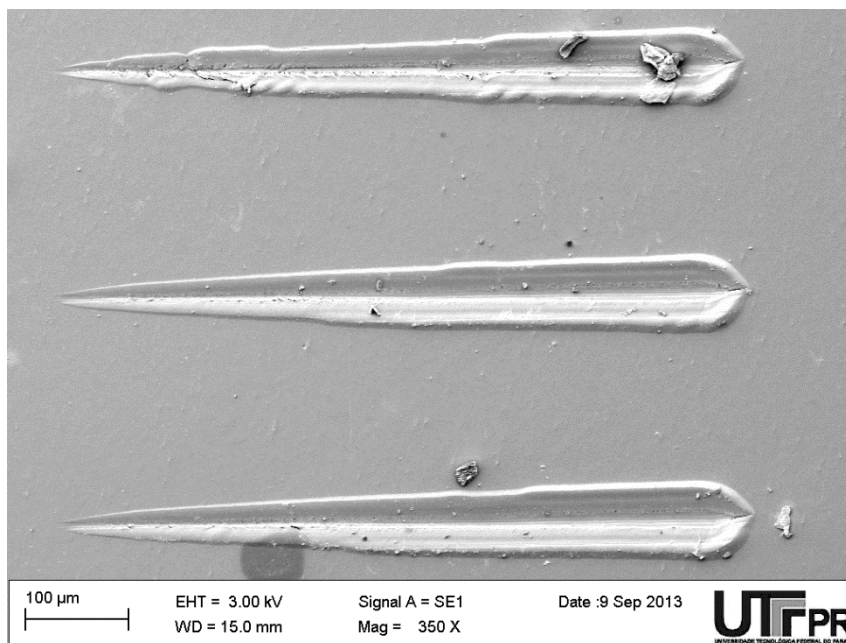
Observa-se na Figura 37(a) que as amostras submetidas à radiação UVC obtiveram valores de dureza que variaram de 0,09 a 0,15 GPa próximo à superfície do filme, enquanto o módulo elástico, Figura 37(b), variou aproximadamente de 1,70 a 4,93 GPa. A amostra 1200-C sofreu influência do substrato após a primeira indentação, enquanto as outras amostras apresentaram valores e comportamentos próximos aos encontrados por Azevedo (2009).

A partir da análise da variação de rugosidades da superfície do aço 1020, foi observado que para os casos preparados a partir de polimento e lixas 1200, os filmes obtidos foram mais finos, variando de 5 a 15 μm , com exceção da amostra 1200-A, que apresentou um filme espesso de 80 μm . Para as superfícies preparadas com lixas 400 e 600, as espessuras de filmes obtidas variaram de 10 à 20 μm . Pode-se afirmar que para aplicações em que se deseja um filme protetivo mais fino, recomenda-se preparar a superfície metálica com um acabamento de baixa rugosidade.

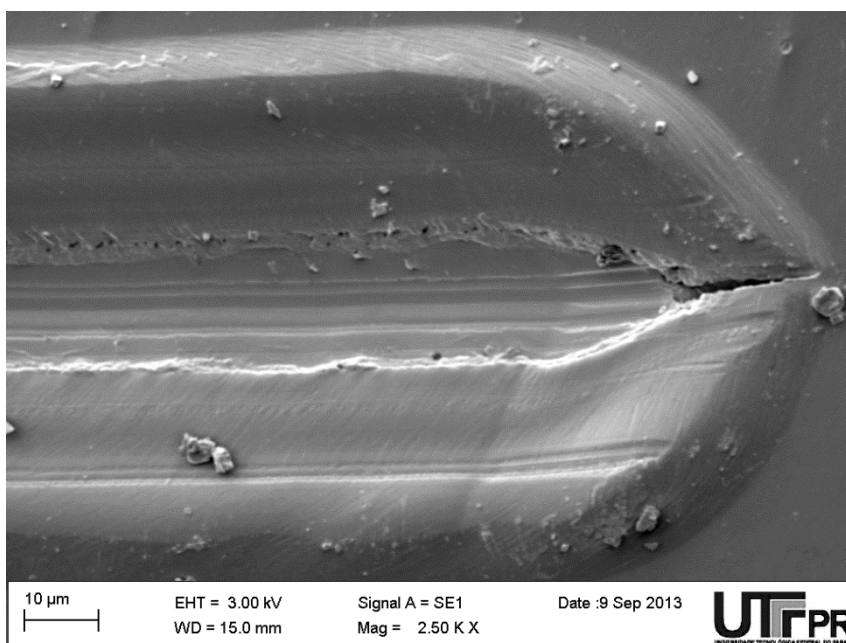
4.2.2 Ensaio de Risco

O ensaio de risco é um adendo ao tema do trabalho e por este motivo foram avaliadas as amostras POL-A, POL-C e POL-SI quanto a sua adesividade no substrato.

A Figura 38 (a) e (b) mostra a superfície do filme após ensaio de risco da amostra POL-SI em diferentes escalas.



(a)



(b)

Figura 38 - (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) escala 100 µm do ensaio de risco da amostra POL-SI; (b) MEV escala 10 µm do ensaio de risco da amostra POL-SI;

A Figura 39 mostra curva de profundidade de penetração *versus* distância percorrida da amostra POL-SI.

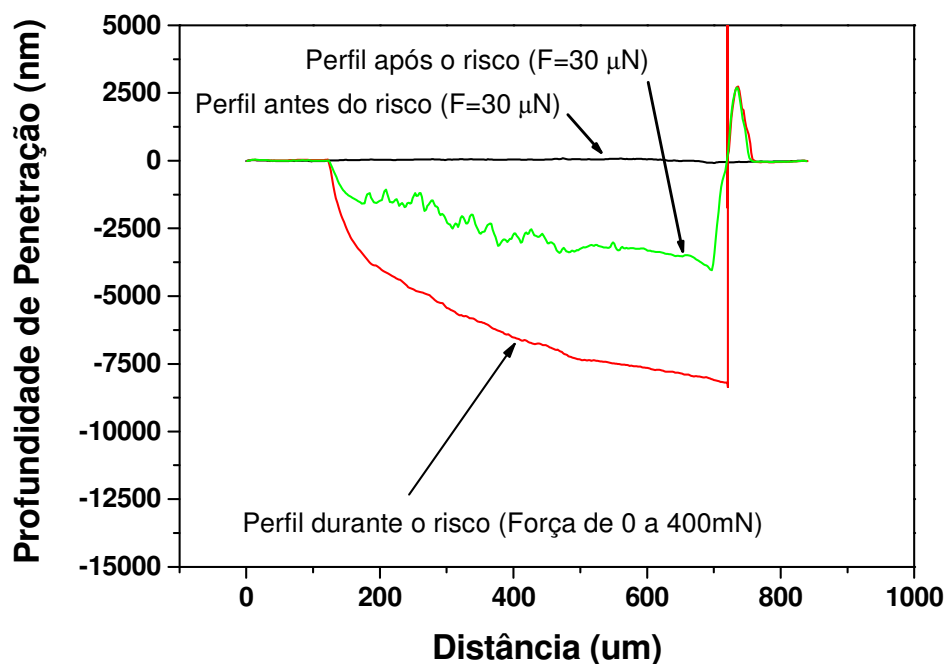
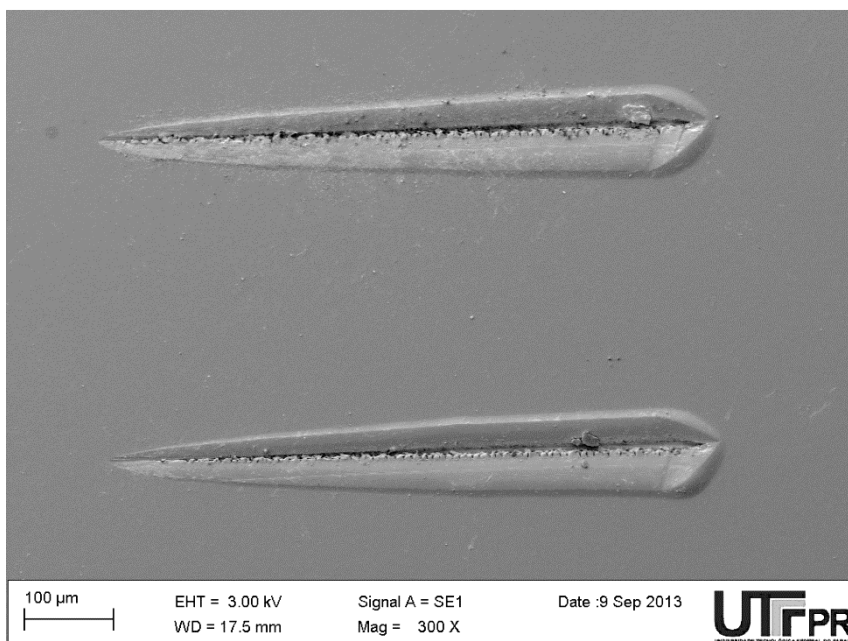


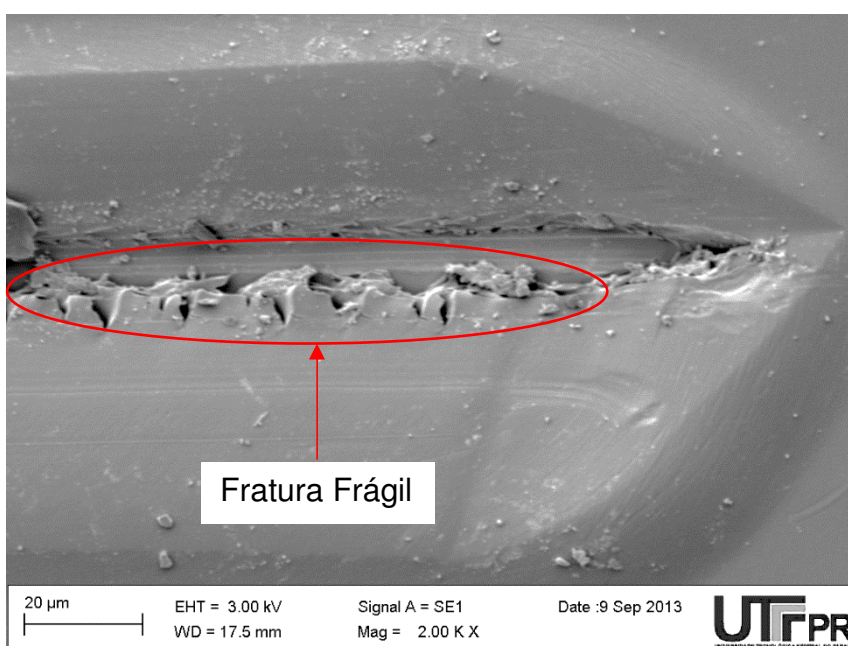
Figura 39 - Curva de profundidade de penetração *versus* distância percorrida da amostra POL-SI

Observa-se que o filme na amostra POL-SI não apresentou delaminação após o risco, como é evidenciado pelo perfil após o risco e também pelo MEV. A PU não descolou do substrato metálico. A profundidade de penetração máxima atingida durante o risco foi de aproximadamente 8135 nm, e a profundidade máxima após o risco foi de 4040 nm.

A Figura 40 (a) e (b) mostra a superfície do filme após ensaio de risco da amostra POL-A em diferentes escalas.



(a)



(b)

Figura 40 - (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) escala 100 µm do ensaio de risco da amostra POL-A; (b) MEV escala 20 µm do ensaio de risco da amostra POL-A

A Figura 41 mostra curva de profundidade de penetração *versus* distância percorrida da amostra POL-A.

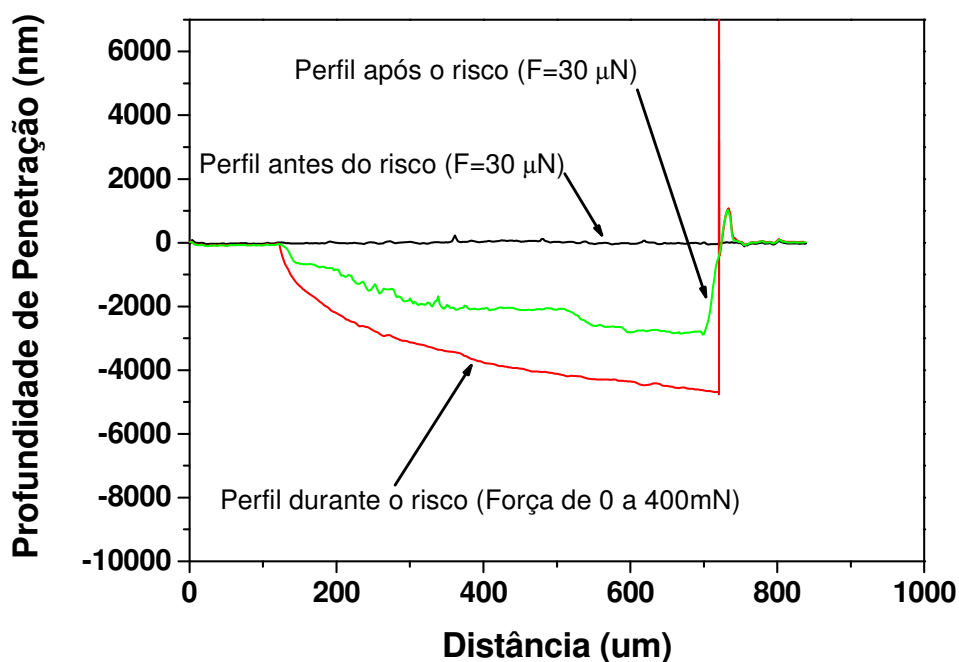
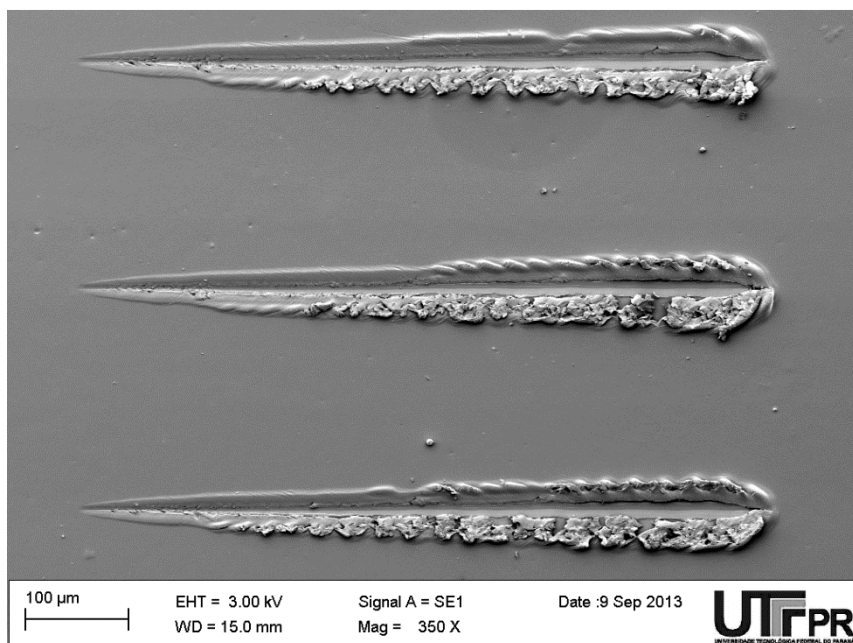


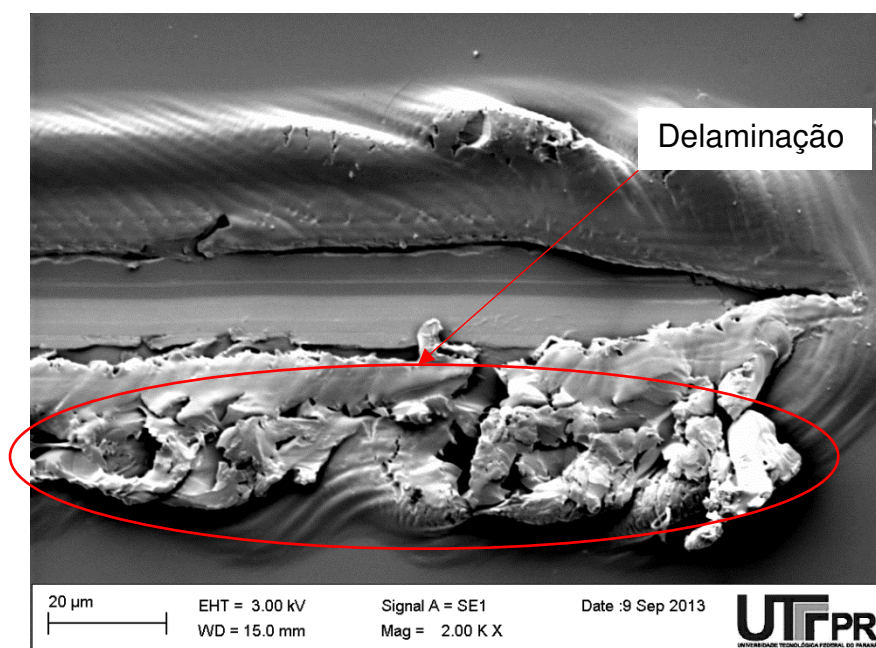
Figura 41 - Curva de profundidade de penetração *versus* distância percorrida da amostra POL-A

A profundidade de penetração máxima atingida durante o risco foi aproximadamente 4700 nm e a profundidade máxima após o risco foi de 2870 nm. Nota-se que o filme não apresentou delaminação após o risco, como é evidenciado pelo curva do perfil após o risco e pelo MEV. A Figura 40 (b) mostra que o risco apresentou características de fratura frágil, pois percebe-se a ocorrência de quebra de material devido ao aumento de dureza e de tensionamento do filme de poliuretana após sofrer radiação UVA (AZEVEDO, 2009). O revestimento de PU não apresentou descolamento do substrato metálico.

A Figura 42 (a) e (b) mostra a superfície do filme após ensaio de risco da amostra POL-C em diferentes escalas.



(a)



(b)

Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) escala 100 μm do ensaio de risco da amostra POL-C; (b) MEV escala 20 μm do ensaio de risco da amostra POL-C

A Figura 43 mostra curva de profundidade de penetração *versus* distância percorrida da amostra POL-C.

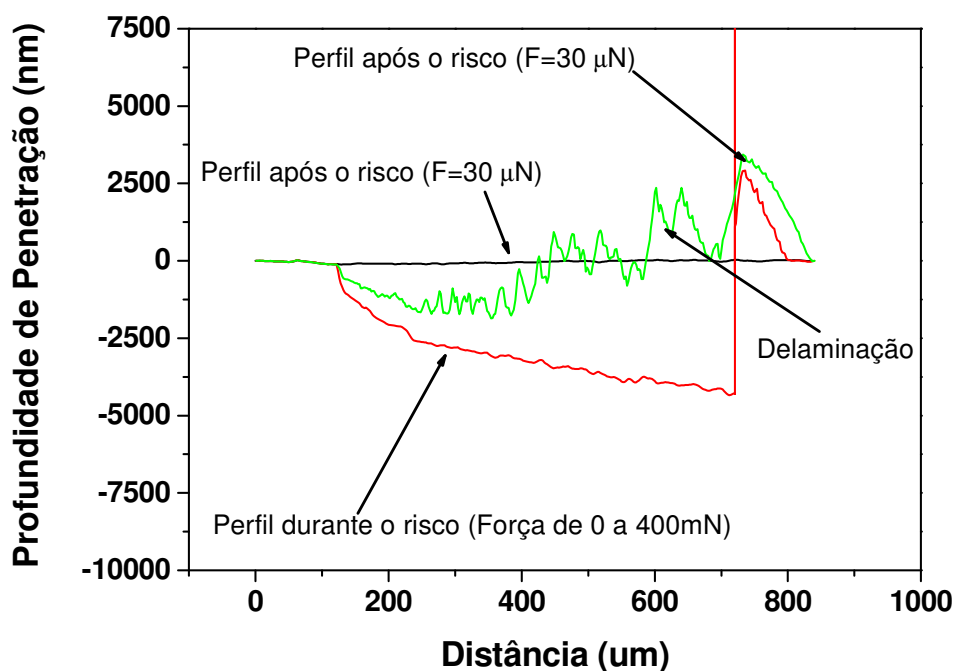


Figura 43 - Curva de profundidade de penetração *versus* distância percorrida da amostra POL-C

A profundidade de penetração máxima atingida durante o risco foi aproximadamente 4290 nm, e a profundidade máxima após o risco foi de 1850 nm, evidenciando uma maior recuperação elástica em relação à amostra que não sofreu irradiação. Nota-se que o filme apresentou delaminação e arrastamento de material após o risco, como é evidenciado pelo perfil após o risco e pelo MEV. Este fenômeno pode ser justificado pela possibilidade da radiação UVC, por ser mais penetrante quando comparado com a UVA, quebrar ligações mais profundas do polímero como a C=O, o que permite uma maior mobilidade das cadeias poliméricas (AZEVEDO, 2009). Entretanto não houve descolamento da PU do substrato metálico.

A Tabela 5 correlaciona a profundidade máxima de penetração durante o risco com a profundidade máxima de penetração após o risco para as amostras POL-SI, POL-A e POL-C.

Tabela 5 – Profundidade máxima de penetração durante o risco e após o risco para as amostras POL-SI, POL-A e POL-C

Amostra	Profundidade Máxima de Penetração Durante o Risco (nm)	Profundidade Máxima de Penetração Após o Risco (nm)
POL-SI	8135	4040
POL-A	4700	2869
POL-C	4290	1850

A dispersão entre os valores da profundidade máxima de penetração após o risco indica que o comportamento viscoelástico do filme foi alterado pela radiação, ou seja, foram quebradas ligações químicas da estrutura da PU alterando suas propriedades.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se avaliar os efeitos das radiações UVA e UVC em filme de poliuretana derivada do óleo de mamona aplicado sobre superfície de aço 1020 variando as rugosidades do metal base, através do ensaio de indentação instrumentada e de risco. Pode se concluir que:

- Para rugosidades mais baixas o filme de poliuretana sofrerá uma influência do substrato metálico à profundidades mais próximas à superfície.
- Filmes de poliuretana expostos à radiação UVA não são recomendados para aplicações que sofram esforços concentrados e repetitivos, por apresentarem características de fratura frágil justificada pelo aumento dos valores de dureza nos ensaios de indentação instrumentada.
- As amostras irradiadas com UVC apresentaram um filme com características de um material mais dúctil após a exposição, evidenciado pela ocorrência de delaminação e arrastamento de material após o ensaio de risco.
- Não foi observado descolamento do filme nas amostras, polidas, que foram submetidas ao ensaio de risco. Isso indica que após os filmes finos terem sido envelhecidos com radiação UVA ou UVC, a adesividade não foi prejudicada.
- Os resultados indicam que o filme de poliuretana tem adesividade adequada quando aplicado em substrato de aço 1020 e pode ser utilizado para aplicações de revestimentos anticorrosivos que se encontram em ambientes expostos à radiação UVA (desde que não seja submetido a esforços concentrados e repetitivos) e UVC como salas iluminadas por lâmpadas fluorescentes ou à radiação solar.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros pode-se:

Avaliar a adesividade do filme, através do ensaio de risco, das amostras 400-A, 400-C, 400-SI, 600-A, 600-C, 600-SI, 1200-A, 1200-C e 1200-SI.

Estudar a influência de diferentes acabamentos superficiais, provenientes de processos de fabricação distintos, como laminação, usinagem, retificação, fundição, entre outros;

Estudar a adesividade do polímero sobre outros substratos.

Submeter o filme de poliuretana a outros tipos de radiação, como a radiação gama.

REFERÊNCIAS

ANVISA, **Resolução nº. 176**, de 24 de outubro de 2000.

ARAND, K. W. **A rugosidade na prática**. Cosa do Brasil Ltda. 1989.

ASHBY, M.F. e JONES, D.R.H. **Engineering Materials 1, Second Edition**. ButterworthHeineman, Oxford, 1996.

AZEVEDO, E. C. **Efeito da Radiação nas Propriedades Mecânicas do Adesivo de Poliuretana Derivado do Óleo de Mamona**. Tese de Doutorado. Curitiba, 2009.

AZEVEDO, E. C., S. Claro Neto, G. O. Chierice, e C.M. Lepienski. **Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona**. *Polímeros* (São Carlos, Impresso), 2009: v. 19, p. 336-343.

BASFAR, A. A. **Hardness measurements of silicone rubber and polyurethane rubber and cured by ionizing radiation**. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 50(6), 1997, 607-610p..

BLAGA, A. **Deterioration mechanisms in weathering of plastics materials**. Separata de Sereda, P. J.; Litvan, G. G., ASTM STP 691, 1980.

BRITO, G. F.; AGRAWAL P.; ARAÚJO E. M.; e MÉLO T. J. A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Vol. 6.2, 2011, 127-139 p.

BROTZEN, Franz; PHARR, George; LEPIENSKI, Carlos Mauricio. **Propriedades Namomecânicas de Superfícies, Filmes Finos e Revestimentos**. Curso Proferido no 13º CBECIMAT-VI SEMEL. Curitiba, 1998.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. **A Revolução Verde da Mamona**. *Química Nova na Escola*, 2010: 3-7.

CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**, LTC Ed. 5ª Ed., Rio de Janeiro, 2002.

CAMARGO, R. **Rugosidade superficial nas operações de torneamento**. Santa Bárbara D'Oeste: SENAI, 2002.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Editora Artiber, 2002.

CHARLESBY, A., **Atomic radiation and polymer**. Pergamon Press, London, 1960.

CLARO NETO, S.; **Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseo**. Tese de doutorado, Instituto de Química de São Carlos – USP, 1997.

FAVARO, J. H. B., **Caracterização química e mecânica de um adesivo poliuretano para utilização em metais**. PPG Química, Dissertação de Mestrado, USP-SC, 2004.

FERREIRA, P.; PEREIRA, R.; COELHO, J. F. J.; ANTÔNIO, F. M. Silva; GIL, M. H. **Modification of the biopolymer castor oil with free isocyanate group to be applied as bioadhesive**. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 144–152 p.

FILHO, Silvestre; DANTAS, Geraldo. **Comportamento Mecânico do Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona reforçado por Fibra de Carbono: Contribuição para o Projeto de Hastes de Implante de Quadril**. Dissertação de Mestrado, São Carlos: USP - São Carlos, 2001.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GIODA, A., Aquino Neto, F. R. **Poluição Química Relacionada ao Ar de Interiores no Brasil**. Química Nova na Escola, 2003: 359-365 p.

International Agency for Research on Cancer.Press release 153, 2004.

ISO/NBR 4287:2002, **Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade**, ABNT.

LEILA, A. de Castro Motta; SIKUNAS, N.; RODOLFO JUNIOR, A., **Durabilidade de polímeros**. Trabalho apresentado à disciplina Princípios da ciência dos materiais aplicados aos materiais de construção civil, do departamento de construção civil da Escola Politécnica, USP, 2002.

LEPIENSKI, C. M., MIKOWSKI A.;AZEVEDO E. A.; SOARES P.; FOERSTER C. E.; e KUROMOTO N. K. **Caracterização mecânica de filmes finos e superfícies modificadas em nanoescala usando indentação instrumentada - Fatores limites para aplicação da técnica**. Congresso SAM/CONAMET 2007, San Nicolás, 2007.

LIMA, J. E. S. **Estudo e desenvolvimento de argamassa elastomérica com base uretânica**. Dissertação de mestrado, ITA, 2001.

MAGNAN, Murillo de Carvalho. **Pintura na Proteção Anticorrosiva**. Trabalho de Conclusão de Curso, UEZO, 2011.

MARQUES B. R.; MARTINS, L. J. R. **Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona: de Meio Ambiente a Biocompatibilidade**. - Lins: [s.n.], 2009.

Ministério da Saúde. Portaria nº 1339/GM. Em 18 de novembro de 1999.

MENDES, Marcio W. Duarte; NEVES, Juliana C.;GARCIA, Filiberto González;

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. **Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico**.Química Nova naEscola, 2004.

MOAD, C. L.; WINZOR, D. J., **Quantitative characterization of radiation degradation in polymers by evaluation of scission and cross linking yields**. Progress in Polymer Science, Vol. 23, 1998, 759-813 p.

MORALES, A.; BARROS, P. S. M.; BARBIERI NETO, J.; CHIERICE, G. O.; CLARO

NETO, S.; MIGLIATI, E. R., **Experimental use of a castor bean (*Ricinus communis* L.) oil derived polymer on lamellar, interlamellar and penetrating implants in rabbit's cornea**. Braz: Journal Vet. Res. Anim. Science, Vol. 42, N 1, 2005, 31-37 p.

NAKAI, N.; MURATA, M.; NAGAHAMA, M.; HIRASE, T.; TANAKA, M.; FUJIKAWA,

T.; NAKAO, N.; NAKASHIMA K.; KAWANISHI, S., **Oxidative DNA Damage Induced by Toluene is Involved in its Male Reproductive Toxicity**. Free Radical Research, Vol. 37 (1), 69–76 p, 2003.

NBR ISO4287:2002, **Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade**. 3-13 p.

Norma Regulamentadora Nº 15, **Atividades e Operações Insalubres** - Ministério do Trabalho e Emprego

OLIVER W. C.; PHARR G. M, **Journal of Materials Research**. Vol. 7, N 6, 1992, 1564-1580 p.

PALMA, ING ERNANI SALES. **Metrologia**. Engenharia Mecânica – Mecatrônica,. 110-121 p, 2006.

PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de engenharia**. [S.l]: Hermus. 1997. p. 332

PIERPOINT, S.; SILVERMAN, J.; AL-SHEIKHLY, M., **Effects of ionizing radiation on the aging of polyester based polyurethane binder.** Radiation Physics and Chemistry, 2001, 163-169 p.

PIZZI, A. **Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues.** J. Adhesion Sci. Technol, Vol. 20, N 8, 2006, 829–846 p.

PLEPIS, A. M. G. **Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas do óleo de mamona.** Tese de doutorado, Instituto de Química de São Carlos – USP, 1992.

RAYMOND, F.; WEGMAN, Thomas R. Tullos. **Handbook of adhesive bonded structural repair.** Adhesion Associates Ledgewood, New Jersey, 1992.

RODRIGUES, Danielle Gonçalves; TRESMONDI, Ana Claudia Camargo de Lima SANDIP D.; JIGAR V. P.; SINHÁ, V. K., **Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood.** International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 23, 2003.

SAMPAIO, E. M., GARCIA, F. González, LIMAVERDE, A. M., SILVA, A. H. M. F. T. da, e PERRUT, V. A. **Aderência de juntas metálicas de cisalhamento coladas com adesivos epoxídicos de baixa e alta viscosidade.** CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

SILVA, Flavia Martins da; LACERDA, P. S. Bergo de; JUNIOR, J. J., **Desenvolvimento Sustentável e Química Verde.** Química Nova, Vol. 28, N 1, 2005, 103-110 p.

SILVA, Silvio Domingues da. **Pintura Industrial em Pó.** Desenvolvimento Tecnológico Nº 13, Tintas WEG, 2009.

SIQUEIRA, Karinne Pereira de; MONTEFUSCO, Ana R. G.; NETO, Assis B. G.;

BONDUELLE, Arnaud. **Principais metodologias de medição de estado de superfícies**. Centro de Ciências Florestais e da Madeira. UFPR. Curitiba, 2000.

TAVARES, C. J. M. **Produção e Caracterização de Revestimentos Nanoestruturados em Multicamadas de TiAlN/Mo**. Tese de Doutorado, Braga, Portugal: Universidade do Minho, 2002.

STACHOWIAK, Gwidon, e Andrew Batchelor. **Engineering Tribology.Australia**: Butterworth Heinemann, 2001.

Standard Test for Microhardness of Materials, **ASTM Standard Test Method E-384**, Annual Book os Standards 3.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1989, p. 469.

TRABALHO, Ministério do. **Lei nº 6514, 22**. Segurança e Medicina do Trabalho. 22 de dezembro de 1977.

VASCO, Marina; TAMBANI, Vanessa; **Avaliação da adesividade de poliuretana derivada de óleo de mamona em superfície metálica por indentação instrumentada**. 2012. 78 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Graduação em Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

VÉRGES, G.R. **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas**. Dissertação de Mestrado, Curitiba: Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2005.

VILAR, W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

VLACK, Lawrence W. Van. **Princípios de Ciência dos Materiais**, Ed. EdgardBlücher, 13ª ED, 2-13p, 2000.

YUAN, L. Kaichang L. **Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood.** International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007: 59–67 p.

APÊNDICE A

Valores da Rugosidade R_a

Rugosidade R_a [μm]								
Amostra	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 4	Medição 5	Medição 6	Média	Desvio Padrão
POL-SI	0,007	0,009	0,008	0,008	0,008	0,009	0,0082	0,0008
POL-A	0,011	0,01	0,01	0,008	0,009	0,01	0,0097	0,0010
POL-C	0,011	0,01	0,009	0,01	0,01	0,008	0,0097	0,0010
1200-SI	0,072	0,066	0,083	0,084	0,078	0,093	0,0793	0,0095
1200-A	0,103	0,092	0,127	0,084	0,074	0,09	0,0950	0,0184
1200-C	0,047	0,054	0,055	0,052	0,051	0,087	0,0577	0,0146
600-SI	0,113	0,081	0,093	0,09	0,092	0,092	0,0935	0,0105
600-A	0,144	0,161	0,097	0,176	0,135	0,178	0,1485	0,0305
600-C	0,101	0,081	0,082	0,095	0,093	0,097	0,0915	0,0082
400-SI	0,154	0,132	0,126	0,107	0,114	0,123	0,1260	0,0163
400-A	0,192	0,178	0,186	0,187	0,181	0,197	0,1868	0,0070
400-C	0,164	0,147	0,181	0,143	0,151	0,149	0,1558	0,0142

APÊNDICE B

Resultados obtidos através do teste de indentação instrumentada.

Amostra	Profundidade de Penetração (nm)	Desvio Padrão da Profundidade de Penetração [Gpa]	Carga [mN]	Desvio Padrão de Carga [Gpa]	Módulo de Elasticidade [Gpa]	Desvio Padrão do Módulo de Elasticidade [Gpa]	Dureza [Gpa]	Desvio Padrão da Dureza [Gpa]
POL-SI	621,0670755	8,070494737	0,810617479	0,010740833	2,333352599	0,086153876	0,108362161	0,003968311
	870,0703442	10,45028685	1,624353923	0,025101942	2,533242972	0,076346346	0,109587027	0,003378432
	1217,357247	16,47968845	3,26348932	0,038519555	2,818807532	0,113410851	0,110829205	0,003021099
	1692,30489	27,48584748	6,613289354	0,231114947	3,368575582	0,15448031	0,113394089	0,003009575
	2252,864161	26,69823877	12,87572884	0,23691014	4,07300359	0,194005865	0,122682869	0,003684633
	3060,914694	26,20408568	26,31477683	0,832018373	5,249842592	0,423802152	0,132817147	0,003435068
	4094,596386	55,00975028	52,41591678	1,075990962	7,587662981	0,637912572	0,143394586	0,003628208
	5434,297273	103,6281643	104,2375929	1,953351589	11,75811986	1,227495931	0,157659167	0,005759326
	6986,153699	184,3102496	210,2676719	5,313333247	18,3833815	1,881310857	0,189815551	0,011467327
8609,051944	224,2222827	423,116162	12,51620857	27,58608268	2,841119504	0,25003916	0,014697008	
POL-A	363,1108031	22,1172581	0,804317775	0,029050013	7,444243212	0,683598704	0,306322348	0,043970009
	498,8341197	26,01390995	1,632453566	0,045940043	9,275525776	0,92409044	0,320620703	0,034139089
	688,0931223	27,77224753	3,27774725	0,116558448	11,63990814	1,274928082	0,329686757	0,031967214
	919,8225207	43,47793465	6,628090332	0,156921308	16,66887772	1,740633552	0,36317396	0,030752809
	1215,230726	50,47825129	13,0762506	0,415174701	23,12938561	3,366387847	0,402423024	0,037584332
	1553,50731	68,48707759	26,27115585	0,633188796	34,480966	4,150868406	0,488956423	0,051552097
	1936,258808	75,42148628	52,86615907	0,925369468	51,60542124	6,608327343	0,627266094	0,053638577
	2416,784776	102,6616352	104,3740463	3,277684023	74,85458795	7,512494533	0,790057948	0,08584101
	2929,418162	126,4052817	211,3312907	9,938364412	100,3719557	9,512945444	1,094676502	0,100839842
3661,206412	113,4978884	422,4609226	7,323954146	119,1153993	8,221213845	1,407746103	0,098634893	
POL-C	531,3495272	26,17702283	0,823346862	0,035757048	3,298378215	0,214695294	0,149446631	0,015362318
	763,9539976	23,96742184	1,65960446	0,054738113	3,690182978	0,180836777	0,141935575	0,008340493
	1059,95101	30,93529331	3,381024802	0,129872543	4,667166291	0,206342086	0,1455454	0,006254346
	1478,040878	25,70260942	6,80294867	0,251729758	6,163193992	0,389937602	0,145460623	0,005595204
	1964,681149	36,88055051	13,56223493	0,637034999	9,171114324	0,775261762	0,159353233	0,00706828
	2452,316589	85,63642365	27,46844643	0,903419347	14,87924511	0,980227045	0,203549729	0,009602218
	3137,520656	114,502866	53,66929344	3,058897358	19,08341781	3,015780745	0,24218565	0,029352992
	3615,182303	100,9839168	109,241864	4,578339327	30,76387434	2,847952194	0,370682106	0,026708575
	4469,909919	112,486535	213,637222	12,75985058	47,86791816	7,078974011	0,470281362	0,040348761
5473,161259	179,1421487	436,8228319	22,82241597	74,0657244	10,39411491	0,636528463	0,072629895	

Amostra	Profundidade de Penetração (nm)	Desvio Padrão da Profundidade de Penetração [Gpa]	Carga [mN]	Desvio Padrão de Carga [Gpa]	Módulo de Elasticidade [Gpa]	Desvio Padrão do Módulo de Elasticidade [Gpa]	Dureza [Gpa]	Desvio Padrão da Dureza [Gpa]
1200-SI	587,8077551	17,89099186	0,81516076	0,022726825	6,034674885	0,85440207	0,105796495	0,007096237
	756,7674136	26,61593694	1,630922668	0,038207803	8,892875829	1,498918527	0,126328087	0,009520258
	969,113913	47,86494424	3,248901321	0,072446294	13,61220166	2,010486315	0,151917026	0,014027473
	1193,087485	67,14728626	6,491804225	0,21433168	21,23747333	2,94946085	0,199627251	0,021632948
	1460,065223	61,08028402	13,09586231	0,215315393	34,7964513	7,63733843	0,266236371	0,023715808
	1771,100209	117,2849791	26,07420809	0,546062329	57,26504224	6,960942835	0,360241234	0,046100421
	2091,761126	130,9029052	52,31350389	1,266285508	77,47139446	6,789787498	0,51976936	0,063916123
	2528,439469	131,8227155	104,6372077	1,990106936	94,47188288	9,413444206	0,714754359	0,079189313
	3114,603287	156,6819613	208,8936694	5,601219489	116,9667107	11,49824304	0,942948277	0,085578748
3932,843543	144,8863398	419,2207693	7,918881531	131,8817586	11,23370561	1,192931167	0,085414211	
1200-A	525,0452647	11,62288095	0,830543992	0,025595742	2,723867379	0,126458611	0,165437591	0,004506217
	752,1523628	12,36528773	1,668316941	0,050559354	2,753420117	0,045781741	0,161414235	0,003421123
	1071,011105	13,78773778	3,294814902	0,08533014	2,791201711	0,105833033	0,156081761	0,003738538
	1542,417886	39,83634147	6,734947018	0,326277985	2,951724308	0,077610251	0,150920997	0,002679951
	2184,400785	76,95457537	13,39051142	0,865415437	3,079218175	0,083237073	0,147761498	0,002771326
	3073,878855	53,67898579	26,74280234	0,818044428	3,3854234	0,095940369	0,145877342	0,002764132
	4258,788194	153,4256558	53,21196915	2,669690657	3,914609147	0,153664953	0,147528466	0,00345894
	5866,526977	142,8284935	106,665054	2,854422164	4,543872991	0,210227492	0,153058696	0,003729563
	7868,441853	309,2908386	213,278816	11,94660346	5,768752338	0,370166357	0,166235921	0,005005062
10540,08393	475,2552983	432,355374	22,57487229	8,281469026	0,871692889	0,181506033	0,006176589	
1200-C	503,4681023	50,36816953	0,837758292	0,028890978	4,931840669	0,56409293	0,158986528	0,023893781
	701,7408217	46,89507574	1,682069105	0,019730435	6,546418995	0,703889833	0,160822445	0,0200271
	916,0916324	55,03422512	3,353579676	0,184516893	9,581589319	1,341040786	0,181831107	0,017121857
	1123,132676	115,4905939	6,633240667	0,41669039	17,30410207	3,08504478	0,232694125	0,028699507
	1468,573533	86,70442348	13,26328676	0,781862381	21,63734359	3,782649006	0,274271853	0,027583059
	1868,673458	71,0934006	26,86731693	1,182916555	38,33837194	7,193436878	0,335143578	0,035732417
	2253,703176	133,9999217	54,53084209	2,358366624	54,59943188	10,64256218	0,469868642	0,041855649
	2728,166409	154,0092187	108,7526278	3,889139258	78,33190483	8,806448892	0,639359546	0,069472478
	3301,43846	161,6977297	210,0610542	17,33326951	92,86313642	12,48095247	0,847230138	0,108809328
4119,688334	182,9913341	425,6699133	23,62770848	107,697464	12,94129245	1,108409556	0,144047097	

Amostra	Profundidade de Penetração (nm)	Desvio Padrão da Profundidade de Penetração [Gpa]	Carga [mN]	Desvio Padrão de Carga [Gpa]	Módulo de Elasticidade [Gpa]	Desvio Padrão do Módulo de Elasticidade [Gpa]	Dureza [Gpa]	Desvio Padrão da Dureza [Gpa]
600-SI	777,1666078	15,2342521	0,8188479	0,045327109	1,812652164	0,052339103	0,066988582	0,001978228
	1095,589254	12,51395192	1,683310603	0,06143874	1,959502583	0,108737036	0,069087663	0,001916556
	1519,793177	26,29803731	3,356489083	0,171001328	2,099385564	0,240830473	0,071370686	0,001532985
	2089,423775	36,97433871	6,81158309	0,216620768	2,648499675	0,230714565	0,074677313	0,002648098
	2698,218353	115,7686035	13,50922002	0,647852753	3,723108211	0,412245227	0,086801957	0,003154162
	3665,774422	74,22205115	27,00396157	1,257869131	4,249385215	0,674051739	0,093570251	0,003506178
	4913,983195	98,84743382	53,92399509	1,68148919	6,015578064	1,160347839	0,101443385	0,004458667
	6217,730681	386,3404144	109,0709535	4,574627928	11,80818939	2,462237392	0,124018847	0,008907544
	8504,206593	421,7986834	217,0619751	8,274407779	13,43148284	3,320611326	0,131859659	0,017809939
	10235,46285	465,2000053	428,1828611	16,04879254	25,06823625	4,880811833	0,177335822	0,011224688
600-A	473,1069689	56,07458184	0,829144043	0,025492851	4,161250495	0,592837428	0,194633887	0,042576581
	711,9174825	56,90943513	1,691684571	0,051061501	4,255970849	0,53121316	0,169693804	0,034321714
	975,4999163	69,58902402	3,42227706	0,078661905	4,984985802	0,638284278	0,179158413	0,025175417
	1332,284443	98,79481694	6,616750493	0,487658881	6,117780787	0,929523663	0,179261525	0,024249745
	1882,038603	91,64453336	13,3483688	0,711090915	7,79240833	1,326243396	0,176407386	0,024122739
	2447,474324	90,20504556	27,29687419	0,600374485	12,04977627	1,794349692	0,208325811	0,015732493
	3223,176368	131,337432	53,14762946	3,219971764	16,63455284	3,225173453	0,229204206	0,024190514
	4001,419346	112,6851491	107,4751967	2,758398035	28,591069	5,010154012	0,296054943	0,018108448
	5037,081301	175,0703325	216,2185469	12,51962714	40,4542763	11,96068626	0,375021999	0,028293548
	5929,268577	336,3887311	436,4504113	17,47739947	69,40134863	7,635311053	0,543059642	0,045756244
600-C	599,5132316	25,32191675	0,8013763	0,012025684	2,02515792	0,153743595	0,123432556	0,011872578
	892,5559079	28,78384578	1,618389064	0,041905819	2,044978013	0,093530155	0,108985056	0,006853593
	1293,742866	36,06824985	3,230936813	0,044425493	2,144947389	0,104665853	0,100997169	0,005264148
	1847,723992	36,47748783	6,480124067	0,086772081	2,347649444	0,090967241	0,096756029	0,003379897
	2580,971468	49,82567699	13,07500629	0,309636015	2,685819183	0,094789211	0,097952681	0,002567322
	3544,867549	59,27750573	26,07954584	0,494391162	3,168561525	0,135837908	0,101519777	0,003321969
	4742,920559	66,29152743	51,92802871	0,774038424	3,945894543	0,190408554	0,110852374	0,00317911
	6338,597634	79,71736474	103,2677438	1,19735361	5,250356563	0,331913332	0,120403698	0,003050168
	8450,108734	198,3313527	209,4245397	6,944443535	7,722089443	0,504408564	0,133688604	0,004135663
	10820,13284	177,6684421	421,9105336	9,235343123	11,85175038	0,662875355	0,161205737	0,004905357

Amostra	Profundidade de Penetração (nm)	Desvio Padrão da Profundidade de Penetração [Gpa]	Carga [mN]	Desvio Padrão de Carga [Gpa]	Módulo de Elasticidade [Gpa]	Desvio Padrão do Módulo de Elasticidade [Gpa]	Dureza [Gpa]	Desvio Padrão da Dureza [Gpa]
400-SI	855,3763707	51,71835856	0,787556268	0,022924815	1,480216111	0,042628791	0,053533037	0,00609854
	1259,567927	66,72970143	1,623946492	0,047089941	1,54259684	0,062990268	0,050266318	0,006098995
	1765,439897	100,1723246	3,284346406	0,050301551	1,691922332	0,057546486	0,051320427	0,005825034
	2423,912689	129,015686	6,536621258	0,157747542	1,945676411	0,074151098	0,053444534	0,005407313
	3311,471863	155,628093	13,14643129	0,289460825	2,271683597	0,09084249	0,056910484	0,005284677
	4394,892813	169,0949656	26,20320808	0,455260398	2,782080286	0,135853282	0,063662244	0,004678909
	5816,411422	197,161725	52,26370313	2,23692635	3,583257575	0,290562583	0,071413447	0,004784426
	7644,218335	179,411375	103,4652433	4,527525104	4,90471503	0,533724275	0,080401363	0,004977036
	10145,45646	181,6453278	207,9485994	2,074297338	7,465722013	0,826548147	0,08968873	0,00328189
13604,42056	213,1869827	417,9612661	9,395310313	11,42081528	1,373251747	0,098514397	0,003693143	
400-A	545,0226664	11,74416884	0,812794851	0,014414543	2,754441098	0,075795341	0,144990957	0,007678712
	772,1208999	14,10573232	1,614591939	0,0315786	2,832470662	0,093751647	0,142903221	0,005587435
	1093,351014	19,24071547	3,251155862	0,063650459	3,074389362	0,081948806	0,141080763	0,004548821
	1539,586472	22,03408519	6,459727137	0,198588073	3,456068466	0,088118965	0,137814586	0,003963473
	2144,268404	28,81205772	12,97286244	0,347693048	4,050240515	0,099926102	0,139252435	0,004224364
	2947,735718	78,42581706	25,92614917	0,871393831	4,893713304	0,130987799	0,144168605	0,00659876
	4102,869533	114,1421801	52,68113391	1,812774177	6,302098786	0,296551446	0,147000786	0,009504948
	5566,389886	289,9616909	105,1292249	2,72036077	8,615564254	0,350193834	0,15591506	0,014079941
	7560,701574	386,6861039	207,2020172	9,954129155	12,61347749	1,02660771	0,162722338	0,021620205
9733,143615	585,2768646	419,6267634	11,21399237	19,19795954	1,315315002	0,196592186	0,024629595	
400-C	682,7222942	18,66527734	0,824282742	0,025144367	1,703746473	0,050411233	0,095601646	0,004103343
	1022,335253	37,51517823	1,633711316	0,117298938	1,633855624	0,078046032	0,082985083	0,00420945
	1505,42583	33,67965851	3,374358386	0,114177404	1,74478499	0,031657402	0,076744348	0,002561694
	2169,148471	74,84362314	6,767658211	0,387616378	1,856223158	0,054212293	0,072593973	0,002503693
	3101,369798	35,73634568	13,57438942	0,447255354	2,025110704	0,054398288	0,069790227	0,002619573
	4322,10848	44,71264421	27,12028833	1,259756031	2,299734796	0,058368289	0,070537361	0,00249052
	5855,094106	96,88415875	53,98667446	1,953462235	2,726393437	0,099350254	0,075479259	0,001596845
	7769,972858	161,5182125	107,0059329	4,915683886	3,517936302	0,139490468	0,083307394	0,001534883
	10425,72888	239,6856962	215,8208638	14,4958941	4,511399842	0,357545811	0,091844323	0,002209244
13726,70339	202,8613473	433,544206	15,88089366	6,6440478	0,510065967	0,103999749	0,002628838	